



Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

Jorge Ivan Posada Parra

► To cite this version:

Jorge Ivan Posada Parra. Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 . Autre [cond-mat.other]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066057 . tel-01147252

HAL Id: tel-01147252

<https://theses.hal.science/tel-01147252>

Submitted on 30 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie
École Doctorale 397 - Physique et Chimie des Matériaux

Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2

Présentée par **Jorge Iván POSADA PARRA**

Soutenue le 17 mars 2015 devant le jury composé de:

Rapporteurs	M. THOMAS Laurent M. MARIETTE Henri
Examineurs	M. SAUCEDO Edgardo Mme. AREFI Farzaneh
Encadrant de thèse	Mme. JUBAULT Marie
Encadrant de thèse	Mme. BOUSQUET Angélique
Directeur de thèse	M. LINCOT Daniel
Co-Directeur de thèse	M. TOMASELLA Eric
Invité	M. SANDRE Eric

Expliquer toute la nature est une tâche trop ardue pour un seul homme ou une seule époque. Il est plus sage de faire peu en étant sûr de soi et laisser le reste à ceux qui viendront après, que présumer de tout sans être sûr de rien.

Isaac Newton

Table des matières

Remerciements	1
Résumé	3
Abstract	5
Introduction générale	7
1. Les cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	11
1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	12
1.1.1. La jonction p-n	12
1.1.2. Jonction idéale et jonction réelle	14
1.1.3. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire	16
1.2. Les cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	18
1.2.1. Architecture des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	18
1.2.2. Le matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ au sein de la cellule solaire	19
1.2.3. Interface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la couche tampon de CdS	22
1.3. Les techniques courantes de dépôt du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$	23
1.3.1. Les techniques de dépôt à pression atmosphérique	24
1.3.2. Les techniques de dépôt sous vide	26
1.3.3. Bilan sur les techniques courantes de dépôt	28
1.4. Conclusion	29
2. La pulvérisation cathodique réactive et/ou hybride	31
2.1. État de l'art sur le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ synthétisé par pulvérisation catho- dique réactive et/ou hybride	32
2.1.1. Travaux de recherche académique	32
2.1.2. Travaux de recherche industrielle	34
2.2. Principe et généralités de la pulvérisation cathodique	36
2.2.1. Définition et composition d'un plasma	37
2.2.2. La décharge plasma de la pulvérisation cathodique	40
2.2.3. L'interaction ion-matière au niveau de la cible	44
2.3. La pulvérisation cathodique réactive	49
2.3.1. Empoisonnement et phénomène d'hystérésis	49
2.3.2. Origine de la pollution à la surface de la cible	51
2.3.3. Modèles numériques du procédé de pulvérisation réactive	52

2.4.	Nucléation et croissance d'une couche mince	52
2.4.1.	Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance . .	53
2.4.2.	Mécanismes à l'échelle macroscopique : modèles des zones de structure	55
2.5.	Conclusion	57
3.	Présentation du dispositif expérimental et des sources de matière	59
3.1.	Le réacteur de co-pulvérisation/évaporation	59
3.1.1.	L'enceinte de dépôt	60
3.2.	Les sources de matière du réacteur	61
3.3.	Substrats et préparation	62
3.4.	Principaux paramètres de pré-dépôt	63
3.5.	Conclusion	64
4.	Analyse in-situ du plasma par spectroscopie d'émission optique	65
4.1.	Principe et dispositif expérimental	66
4.1.1.	Intensité des raies d'émission	67
4.1.2.	Actinométrie	69
4.2.	Identification des raies	71
4.3.	L'étude du plasma en pulvérisation cathodique conventionnelle	72
4.3.1.	Pulvérisation individuelle des cibles	73
4.3.2.	Co-pulvérisation des cibles métalliques	77
4.4.	L'étude du plasma en pulvérisation cathodique réactive ou hybride .	84
4.4.1.	Pulvérisation individuelle des cibles métalliques	85
4.4.2.	Co-pulvérisation des cibles métalliques	95
4.5.	Conclusion	102
5.	Synthèse des absorbeurs Cu(In,Ga)Se₂ par le procédé hybride	105
5.1.	Étude préliminaire et adaptation des procédés	106
5.1.1.	Influence de la température appliquée à la cellule d'effusion . .	106
5.1.2.	Influence du temps de pré-sélénisation	110
5.2.	Synthèse des absorbeurs Cu(In,Ga)Se ₂ en une étape	115
5.2.1.	Influence de la teneur en cuivre	115
5.3.	Synthèse des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se ₂ en trois étapes	122
5.3.1.	Synthèse et analyse de la premier étape	123
5.3.2.	Synthèse et analyse de la deuxième étape	128
5.3.3.	Synthèse et analyse de la troisième étape	137
5.4.	Conclusion	145
6.	Réalisation des cellules solaires	147
6.1.	Étapes de l'élaboration d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se ₂ .	147
6.1.1.	La couche tampon	147
6.1.2.	La couche fenêtre	148
6.1.3.	Gravure mécanique	148

6.2. Conditions expérimentales pour la caractérisation des cellules solaires	148
6.3. Cellules solaires à base de absorbeurs déposés en une étape	149
6.3.1. Influence de la teneur en cuivre	149
6.4. Cellules solaires à base de absorbeurs déposés en trois étapes	157
6.4.1. Influence de la teneur en cuivre	157
6.5. Conclusion	163
Conclusion et Perspectives	165
A. Conditions expérimentales pour l'analyse structurale	169
A.1. Spectroscopie Raman	169
A.2. Diffraction de rayons X	171
B. Diagrammes de phases	173
B.1. Binaire cuivre-sélénium	173
B.2. Binaire indium-sélénium	174
B.3. Binaire gallium-sélénium	175
Bibliographie	177

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier toutes les entités et unités qui d'une ou autre façon ont participé au bon déroulement de ce travail de thèse. En particulier, je remercie l'Institut de Recherche et Développement sur l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP), mon laboratoire d'accueil, ainsi que EDF - R&D et l'ANRT pour leur implication et investissement.

Mes plus sincères remerciements vont aussi aux personnes qui m'ont encadré durant ces trois années :

Je remercie ainsi mes directeurs de thèse, Daniel Lincot et Eric Tomasella, qui m'ont permis de travailler sur ce sujet. Je suis entièrement reconnaissant pour le savoir qu'ils m'ont transmis et surtout pour leur motivation. De la même façon, je remercie mes encadrantes Marie Jubault et Angélique Bousquet, sans qui je n'aurais jamais pu réaliser ce travail. C'est grâce à elles, à leur conseils, à leur disponibilité et à leur enthousiasme, que cette thèse a suivi la meilleure voie possible. Je tiens aussi à remercier Gregory Savidand, mon premier maître et guide, qui m'a confié cette grande odyssée.

Je remercie également Henry Mariette et Laurent Thomas, qui ont accepté d'être rapporteurs, ainsi que Farzaneh Arefi, Edgardo Saucedo et Eric Sandré qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

De la même manière, j'adresse mes plus sincères remerciements à Matthieu Versavel, directeur adjoint de l'IRDEP et chef de groupe, pour son énorme intérêt vers ce projet, ainsi que pour le temps qu'il a consacré à m'écouter. Je le remercie également pour ses conseils et pour m'avoir aidé à préparer mon avenir professionnel.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes du laboratoire qui sont intervenues lors de la préparation des cellules solaires, au niveau de la caractérisation et plus généralement au niveau du fonctionnement de la structure IRDEP. Dans cet ordre d'idées, je remercie Alain Portesse et Samuel Rives pour la préparation des substrats de molybdène, Valerie Bockelée-Morvan et Laurent Michely pour les dépôts de la couche tampon de CdS, et Benoit Roman pour les dépôts de $i\text{-ZnO}/\text{ZnO} : \text{Al}$. Un grand merci également à Enrique Leite pour les caractérisations optoélectroniques des cellules et à Stephan Borensztajn pour toutes les images MEB réalisées (presque mille fois la meilleure photo de la semaine). Je tiens à remercier aussi Sophie Gaillard et Nicolas Loones pour me protéger de tous les dangers et pour toutes les commandes de matériel effectuées. Enfin, je remercie Mireille Owona-Ngono et Claire Vialette, assistantes EDF et CNRS, pour m'avoir aidé avec toutes mes démarches administratives et avec tous les problèmes de la vie quotidienne d'un doctorant étranger.

Je tiens à préciser que ce séjour en France et que l'aboutissement de ce travail de thèse n'auraient pas été possibles sans la compagnie et l'amitié de beaucoup des personnes rencontrées pendant ces années. De cette façon et avec toute sincérité, je remercie énormément la *Dream Team* : Amaury, Florian et Torben, mes compagnons de voyage, des aventures parisiennes, et des discussions sans fin (tout simplement parce que "ils n'ont rien compris"), avec qui j'ai passé des moments inoubliables. Je remercie aussi ma voisine, collègue et grande amie Cathy, qui a dû me supporter pendant les moments les plus compliqués, mais aussi pendant tous mes jours de folie (heee attends... moi aussi j'ai du rester "calmos" et supporter sa folie). Un grand merci également à mon ex-voisin et aussi grand ami Thibaud, avec qui j'ai mangé les meilleurs burgers de Paris et qui m'a fait écouter de la vraie musique (d'après lui). Je pense aussi à Hugo, qui m'a fait connaître le "côté obscur" de la ville lumière et avec qui je me suis bien baladé vers Pyramides et Porte Maillot. Avec le même sentiment de gratitude je remercie ma conseillère Nathanaelle, qui a toujours eu un moment pour m'écouter et qui m'a fait aimer les anchois ; mon autre voisine, collègue et amie Frédérique, avec qui j'ai formé un méga-duo pour les jeux de société et avec qui j'ai regardé des super matchs (sans forcément supporter les mêmes équipes) ; mon ami Fabien, qui presque tous les jours est passé pour me dire bonjour et avec qui j'aurais bien aimé aller à Vincennes (juste comme ça) ; Myriam, qui m'a fait bien aimer le handball et avec qui j'ai partagé de très bons moments ; et encore Marie, qui a simplement fait énormément de choses pour moi et m'a hyper-aidé dans tous les sens.

Pour allonger cette liste je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai rencontré à l'IRDEP, permanents, doctorants, post-doctorants et stagiaires, qui ont fait de cette thèse une meilleure aventure. Sans vouloir oublier personne, je remercie Serena G, Solange T, Loraine D, Pierre R, Jean R, Fabien M, Warda H, Tarik S, Pascal G, Julien V, Romain B, Corentin B, Aurélien D, Alexandre M, Johnny C, Moussa S, Laurent L, Élisabeth C et Negar N.

Je remercie aussi ma famille et mon entourage pour leur soutien, en particulier ma mère et ma sœur Julieth pour m'avoir absolument tout donné et pour être le sens de ma vie. De la même façon, je remercie ma belle-mère Marina, mon père, mon petit frère Jaïro, mon beau-frère Antoine, ma sœur Yuri et mes frères Mauricio et David, ainsi que mes amies Mabel, Lina et Marlen, qui m'ont aidé et soutenu de milles manières différentes.

Enfin, je veux remercier Diana pour son amour, sa patience et surtout pour son soutien infini malgré la distance interposée. À elle, tout simplement merci pour avoir attendu *forever*.

Résumé

Les cellules solaires en couches minces à base d'absorbeurs de type Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) représentent une technologie d'avenir à haut rendement de conversion d'énergie. Plusieurs techniques sont utilisées pour synthétiser le CIGS. La pulvérisation cathodique réactive est une technique de dépôt adaptée aux grandes surfaces offrant la possibilité d'effectuer un scale-up industriel. L'objectif de ce travail est de développer et d'optimiser un procédé alternatif hybride de co-pulvérisation/évaporation pour la synthèse du composé CIGS. Pour répondre à cet objectif, différentes études ont été réalisées afin d'assurer le contrôle des différents paramètres de dépôt. Dans un premier temps, la phase plasma a été étudiée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique pour pouvoir établir des corrélations entre la composition des couches déposées et les espèces présentes dans le plasma. Ceci a permis d'établir des courbes d'étalonnage et de suivre in-situ de la composition et l'homogénéité de l'épaisseur des couches déposées, ainsi que de déterminer l'existence de différentes modes de pulvérisation, reliés à la température appliquée pour l'évaporation du sélénium. Dans un deuxième temps, différents absorbeurs de CIGS ont été synthétisés à partir du procédé hybride développé. Ces absorbeurs ont été déposés en une et en trois étapes pour analyser l'influence des gradients de composition sur leurs propriétés morphologiques, structurales et optoélectroniques. Un absorbeur de CIGS avec un rendement de conversion maximum de 10,4 % a été fabriqué à partir d'une séquence de dépôt en une étape. Un rendement de 9,3 % a été obtenu avec une séquence dépôt en trois étapes.

Mots clés

Cu(In,Ga)Se_2 ; cellules solaires en couches minces ; procédé hybride ; spectroscopie d'émission optique ; pulvérisation cathodique ; empoisonnement des cibles

Abstract

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film solar cells are a very promising technology for high efficiency energy conversion. Several techniques are used to synthesize CIGS absorbers. Magnetron reactive sputtering is an attractive deposition technique for depositing CIGS absorbers because of its potential for providing uniform coatings over large areas, thus offering the possibility for more competitive industrial scale-up. The objective of this work is to develop and optimize a hybrid alternative co-sputtering/evaporation CIGS deposition process. To meet this goal, various studies have been conducted to ensure control of the various deposition parameters. Initially, plasma was studied with Optical Emission Spectroscopy in order to establish correlations between plasma species and thin film composition, structure and morphology. This has allowed to establish in-situ calibration curves for monitoring the deposited layers composition and their homogeneity, and to determine the existence of different sputtering modes, linked to the selenium evaporation temperature. Then, different CIGS absorbers were synthesized with the stabilized hybrid process. These absorbers were deposited in one and three stages to analyze the influence of composition gradients on their morphological, structural and optoelectronic properties. A CIGS absorber giving a maximum conversion efficiency of 10.4 % was fabricated with a one step process. A 9.3 % efficiency solar cell was obtained with a three-stage deposition process.

Keywords

Cu(In,Ga)Se₂ ; thin film solar cells ; hybrid process ; optical emission spectroscopy ; sputtering ; target poisoning

Introduction générale

D'après une analyse de l'empreinte écologique des activités humaines, le mode actuel de développement n'est plus soutenable depuis les années 1990 [1]. Aujourd'hui, les énergies fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel représentent plus de 80 % de la production mondiale d'énergie, et leur consommation ne cesse de croître avec l'émergence des pays en développement. Ces ressources fossiles étant limitées, notamment en raison de leur synthèse naturelle très longue, comparée au rythme de leur consommation, augmentent considérablement leur prix de production et de vente. Ce qui met le mode actuel sous contrainte. De plus, l'influence néfaste de ces ressources sur l'environnement incite la communauté internationale à réaliser de profondes mutations et à se tourner vers d'autres sources d'énergie moins polluantes. Les sources d'énergie renouvelables, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'éolien et le solaire sont donc appelées à se développer largement dans les prochaines années.

La plus grande source d'énergie renouvelable disponible est le rayonnement solaire, avec une énergie de $1,5 \times 10^{18}$ kWh/an arrivant sur terre, soit environ 7000 fois la consommation mondiale d'énergie par l'humanité. Presque toutes les technologies d'énergies renouvelables découlent du rayonnement solaire : le vent, les vagues, la photosynthèse et le flux des rivières sont par exemple des manifestations indirectes de cette énergie.

Au sein de la filière solaire, l'énergie photovoltaïque se différencie de l'énergie solaire thermodynamique, car elle produit directement de l'électricité, ne nécessitant ni cycle vapeur, ni pièces mécaniques tournantes. De plus elle ne nécessite pas un ensoleillement direct. Elle constitue une source d'énergie de premier choix, propre et inépuisable.

Le marché du photovoltaïque connaît un développement important depuis 2003, avec un taux d'accroissement d'environ 35 % permettant d'atteindre une puissance installée égale à 140 GW fin 2013¹. En Europe, un objectif de 20 % d'énergies renouvelables a été fixé pour 2020. Les énergies renouvelables devront représenter 20 % des énergies utilisées et les États membres devront avoir réalisé 20 % d'économie d'énergie. Dans le cas particulière de la France, 5000 km² de panneaux solaires à 10

1. International Energy Agency (IEA) - Trends in Photovoltaic Applications 2014

% de rendement de conversion seraient suffisants pour produire l'équivalent de 550 TWh (production d'électricité actuelle). C'est environ cinq fois moins que la surface des infrastructures en France (toitures, routes).

Le silicium est le matériau qui constitue la filière industrielle la plus aboutie technologiquement (cellules dits de "première génération"). En 2012 elle représentait 90 % de la part de marché. Les rendements maximum obtenus en laboratoire sont de 25,6 % [2] pour des cellules au silicium cristallin et de 20,6 % [3] pour des cellules au silicium polycristallin. Cependant, les nombreuses étapes du procédé de fabrication et les températures élevées nécessaires en font une technologie assez complexe, ce qui rend intéressante le développement de cellules solaires à base d'autres matériaux et d'autres procédés.

En effet, certains matériaux semi-conducteurs peuvent être déposés en couches minces (cellules dits de "deuxième génération") et se substituer au silicium. Le coefficient d'absorption de la lumière solaire de ces matériaux est environ 100 fois supérieur à celui du silicium cristallin. Par conséquent, une cellule en couches minces idéale nécessite une épaisseur d'environ 2 μm pour absorber la lumière, alors qu'une cellule en silicium en nécessite 200 μm . Une quantité de matière plus faible est donc suffisante pour fabriquer ce type de cellules, ce qui permet en théorie une réduction des coûts de production. Parmi les technologies de deuxième génération les plus développées, quatre sous-filières dont les rendements records sont précisés entre parenthèses, peuvent être distinguées : le silicium amorphe (10,2 %) [3], le CdTe (21 %) [3], le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (21,7 %) [3] et le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (12,6 %) [2, 3].

Outre la faible épaisseur des couches, cette filière est intéressante par la diversité des procédés de synthèse qui rend possible un nouveau calcul de coût de production. En particulier, la technologie $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, couramment appelée CIGS, présente des rendements records situés entre ceux du silicium polycristallin et du silicium monocristallin. C'est donc une technologie photovoltaïque prometteuse.

Plusieurs techniques sont utilisées pour synthétiser des absorbeurs de CIGS. Le rendement record de 21,7 % est obtenu par co-évaporation de l'indium, du gallium, du cuivre et du sélénium [4]. Cette technique est aujourd'hui la technique de référence car elle conduit aux cellules les plus efficaces grâce à la consolidation d'un process en 3 étapes "le 3 stage process", qui permet une distribution contrôlée de la composition de l'absorbeur dans l'épaisseur du matériau. Cependant, cette technique peut présenter des inconvénients lors d'une production à grande échelle, notamment en raison des rendements de dépôt des matériaux.

La pulvérisation cathodique réactive est une technique de dépôt adaptée aux grandes surfaces, offrant ainsi la possibilité d'effectuer une augmentation d'échelle au niveau industriel appelée "scale-up". Cette technique conduit aussi à une meilleure utilisation des matériaux sources, et sa stabilité est attribuée au contrôle d'un seul gaz réactif, le diséléniure d'hydrogène (H_2Se). Ce gaz présente comme inconvénient une grande toxicité. De plus, la dissociation/réaction du H_2Se avec le cuivre et l'indium lors du dépôt de CIGS génèrent une quantité importante de H_2 , entraînant une étape de pompage additionnelle.

Il en résulte l'intérêt de développer un procédé hybride basé sur les techniques de co-évaporation et de pulvérisation cathodique, permettant de résoudre les différentes contraintes et répondre aux intérêts industriels. Ce procédé utiliserait uniquement la vapeur de sélénium comme espèce réactive.

Dans un procédé classique de pulvérisation cathodique réactive ou hybride, il est indispensable de suivre l'éventuelle évolution de la décharge lumineuse et de la tension d'autopolarisation pour pouvoir interpréter les phénomènes inhérents à ce type de procédé, et ainsi optimiser l'élaboration des dépôts. C'est pourquoi le suivi de ces paramètres peut apporter des nombreuses informations sur l'évolution du procédé utilisé, et reste fondamental pour le contrôle de celui-ci [5]. La spectroscopie d'émission optique est une des méthodes les plus puissantes et les plus répandues pour comprendre le fonctionnement d'un système en condition réactive et donc pour déterminer les régimes pulvérisation couramment rencontrés pour ces procédés.

Le travail réalisé dans cette thèse se situe dans ce contexte et porte sur l'optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention des cellules solaires à base de CIGS. En particulier, un des objectifs de cette étude est d'étudier la phase plasma à l'aide de la spectroscopie d'émission optique, pour pouvoir établir des corrélations avec la composition et la morphologie des couches, ainsi que pour assurer la répétabilité des procédés et contrôler les paramètres de dépôt.

Le chapitre 1 présente de façon générale le principe de fonctionnement d'une cellule solaire et les caractéristiques principales des cellules à base de CIGS. Les techniques courantes mises en œuvre pour fabriquer le CIGS et ses différentes contraintes sont aussi explicitées.

Le chapitre 2 présente un état de l'art sur quelques travaux de recherche ou procédés industriels déjà développés autour de la pulvérisation cathodique réactive pour produire des absorbeurs de CIGS. Le principe et les généralités de la pulvérisation cathodique, ainsi que de la pulvérisation cathodique réactive sont également décrits.

Le chapitre 3 présente le réacteur de dépôt développé au cours de cette thèse. Une description détaillée de la chambre de dépôt, où ont lieu les décharges plasma et les différentes réactions est réalisée. De la même façon, les sources de matière employées, ainsi que les substrats utilisés pour la réalisation de cette étude sont présentées dans ce chapitre.

L'étude de la phase plasma à l'aide de la spectroscopie d'émission optique est présentée dans le chapitre 4. Dans celui-ci, l'analyse du plasma sans la présence de sélénium est réalisée pendant la pulvérisation de chaque cible et pendant la co-pulvérisation de celles-ci. Des analyses en condition réactive, en utilisant la vapeur de sélénium comme espèce réactive, sont également réalisées. Les modes de pulvérisation de chaque cible, ainsi que les régimes en co-pulvérisation obtenus pendant le dépôt hybride de co-pulvérisation/évaporation sont déterminés et corrélés à la composition finale et à la morphologie des couches.

Le chapitre 5 dresse le bilan des différents absorbeurs de CIGS synthétisés à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation. Dans ce chapitre les absorbeurs sont déposés en utilisant différents procédés. L'influence des paramètres de dépôt et de la composition sur leurs propriétés morphologiques et structurales sont étudiés.

Enfin, le chapitre 6 présente les caractéristiques des cellules solaires réalisées à partir des différents absorbeurs synthétisés dans le chapitre 5.

1. Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se_2 : généralités, propriétés et techniques courantes de dépôt

Introduction

Le point de départ de la recherche et le développement sur cellules solaires repose sur l'effet photovoltaïque. Cet effet, qui a été découvert par Alexandre-Edmond Becquerel en 1839 [6], permet de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que l'effet photovoltaïque soit utilisé. Ainsi, les premières cellules solaires avec des rendements de conversion d'environ 6 % ont été développées en 1954 par les laboratoires Bell aux États Unis [7]. Toutefois, bien que les dispositifs photovoltaïques développés initialement par la société Bell aient été réalisés à partir de silicium ; avec le temps, d'autres éléments ont été employés. En effet, bien que le silicium soit un matériau abondant et très étudié depuis des années, il présente une bande interdite indirecte et n'absorbe pas la lumière aussi efficacement que ceux ayant une bande interdite directe, comme les matériaux de type II-VI (CdTe par exemple) ou les matériaux de type III-V (GaAs ou InP), ainsi que leurs alliages ternaires. Une centaine de microns est alors nécessaire pour absorber la plupart de la lumière dans une cellule à base de silicium, alors que seulement 1 ou 2 μm de GaAs sont suffisants.

Au cours des années 70, d'autres matériaux absorbeurs déposés en couches minces, présentant des bandes interdites directes et donc des coefficients d'absorption plus élevés, ont été étudiés. Tel est le cas des matériaux ayant une structure chalcopyrite, basés sur les éléments I-III-VI et dérivés du CuInSe_2 (CIS). Aujourd'hui, ces matériaux de type chalcopyrite sont parmi les matériaux absorbeurs les plus prometteurs. Leurs propriétés peuvent être modifiées en ajustant leur composition. L'indice optique, l'affinité électronique et les alignements des bandes peuvent être contrôlés à volonté. De la même façon, une partie de l'indium peut être remplacée par le gallium pour modifier la largeur de la bande interdite et ainsi former le quaternaire Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS).

L'objectif de ce chapitre est de présenter de façon générale les caractéristiques principales des cellules solaires de type CIGS. Dans un premier temps, le fonctionnement

d'une cellule solaire, ainsi que ses propriétés seront présentés. Ensuite, la structure d'une cellule solaire à base de CIGS et le rôle des différentes couches la constituant seront détaillés. De la même façon, les propriétés du CIGS au sein de la cellule et son interaction avec l'interface supérieure seront décrits pour mieux comprendre l'ingénierie du matériau. Finalement, les techniques conventionnelles mises en œuvre pour fabriquer le CIGS et ses différentes contraintes seront explicitées, et ainsi une technique alternative de dépôt sera introduite.

1.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

1.1.1. La jonction p-n

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est basé sur les propriétés électriques des semiconducteurs. Un semiconducteur est caractérisé par une bande interdite (appelé gap), laquelle représente la différence entre l'énergie de la bande de conduction et l'énergie de la bande de valence. Le niveau de Fermi¹ est situé dans cette bande interdite. Ce dernier est fonction de la concentration des porteurs de charges. Il existe donc deux types de semiconducteurs : les semiconducteurs de type p, lesquels contiennent des défauts de type accepteur conduisant à la création d'un excès de trous dans la bande de valence. Dans ce cas le trous sont les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi est proche de la bande de valence ; et les semiconducteurs de type n, qui sont dopés avec des défauts de type donneur, conduisant à la création d'un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires et le niveau de Fermi se situe près de la bande de conduction.

La mise en contact de ces deux semiconducteurs de dopage différent forme donc une jonction *p-n*. Cet assemblage provoque la migration par gradient de concentration des porteurs majoritaires de chaque semiconducteur de part et d'autre de la jonction. Ainsi, les électrons diffusent de la région *n* vers la région *p* et provoquent l'apparition d'ions chargés positivement du côté *n*. Inversement, les trous diffusent de la région *p* vers la région *n*, provoquant l'apparition d'ions chargés négativement du côté *p*. Ces charges fixes et de signes opposés introduisent une différence de potentiel aux bornes de la jonction. La zone ainsi créée, où règne un champ électrique non nul, s'appelle zone de charge d'espace (ZCE). D'un autre côté, les niveaux énergétiques de Fermi qui étaient inégaux avant contact s'égalisent, ce qui provoque une courbure du diagramme de bande, introduisant une barrière de potentiel V_e à l'interface. Un schéma représentant les diagrammes énergétiques de deux semiconducteurs avant et après leur mise en contact est représenté sur la Figure 1.1.

Lorsque la jonction *p-n* est polarisée, il devient possible de contrôler l'énergie entre les niveaux de Fermi. Une polarisation en direct permet de diminuer la barrière

1. Le niveau de Fermi correspond au potentiel électrochimie des électrons

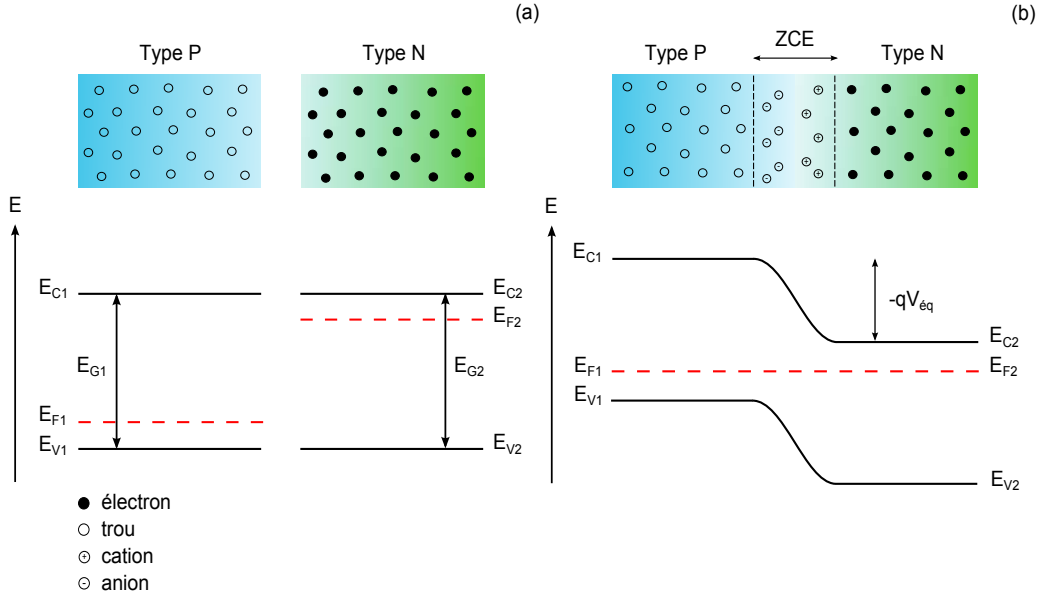


Figure 1.1.: Diagramme énergétique des semiconducteurs de type *p* et *n* avant (a) et après mise en contact (b), présentant la position des bandes de valence (B_V), des bandes de conduction (B_C), des niveaux de Fermi (E_F) et des largeurs de bande interdite (E_G). La différence de potentiel entre les deux semiconducteurs (V_{eq}) est proportionnelle à l'écart entre leurs bandes de conduction.

de potentiel entre les deux semiconducteurs jusqu'à une valeur à laquelle les électrons dans la bande de conduction transitent du semiconducteur de type *n* vers le semi-conducteur de type *p* (Figure 1.2a). Au contraire, une polarisation en inverse, augmente cette barrière de potentiel et inhibe le passage des électrons (Figure 1.2b).

A l'obscurité, la caractéristique courant-tension $J(V)$ d'une jonction *p-n* est donc celle d'une diode idéale et l'équation qui régie son fonctionnement est l'Équation 1.1 :

$$J = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right] \quad (1.1)$$

où J_0 est la densité de courant de saturation, n est le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann, T est la température en degrés Kelvin et q la charge de l'électron [8].

De son côté, un semiconducteur sous illumination absorbe les photons incidents d'énergie supérieure à celle de la bande interdite. Cette absorption perturbe l'équilibre du système et conduit à l'excitation des électrons. Les électrons passent alors de la bande de valence vers la bande de conduction, en laissant derrière eux des trous. Sans jonction, ces électrons se dés excitent et se recombinent avec les trous. Néanmoins, dans une jonction *p-n*, la présence du champ électrique et du gradient de

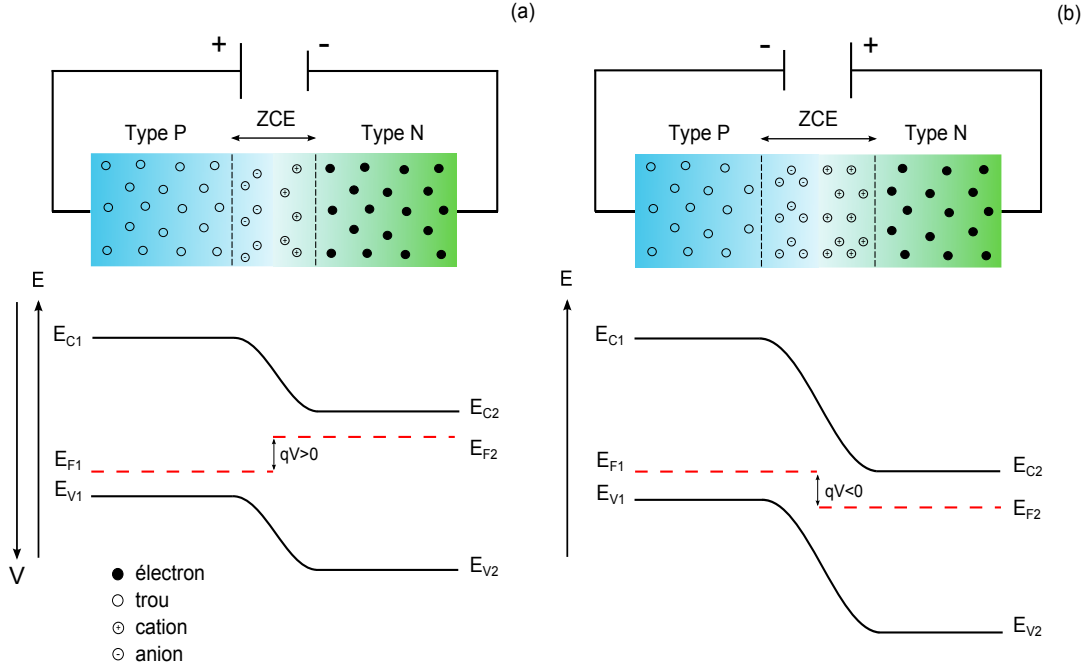


Figure 1.2.: Diagramme énergétique d'une jonction *p-n* lors d'une polarisation directe (a) et inverse (b).

porteurs de charges permet à certains de ces électrons photo-générés de diffuser vers le semiconducteur de type *n* avant de se recombiner. Il y apparaît donc, un photocourant (J_{ph}) de porteurs minoritaires, opposé au courant de porteurs majoritaires déjà présent à l'obscurité (Figure 1.3).

Ainsi, sous illumination, la caractéristique courant-tension $J(V)$ d'une diode idéale est régie par l'Équation 1.2.

$$J = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{nkT} \right)} - 1 \right] - J_{ph} \quad (1.2)$$

1.1.2. Jonction idéale et jonction réelle

Comme il a été décrit dans le paragraphe précédent, l'Équation 1.2 correspond au fonctionnement d'une diode idéale sous illumination. Cependant, une cellule solaire constituée de plusieurs couches présente un comportement non idéal. Ainsi, plusieurs phénomènes viennent s'ajouter à cet équation. Il est possible de rencontrer des contributions liées à des chemins additionnels de conduction se traduisant par des résistances parasites appelées résistances séries (R_s) et parallèles (R_p), ainsi que des diodes plus complexes.

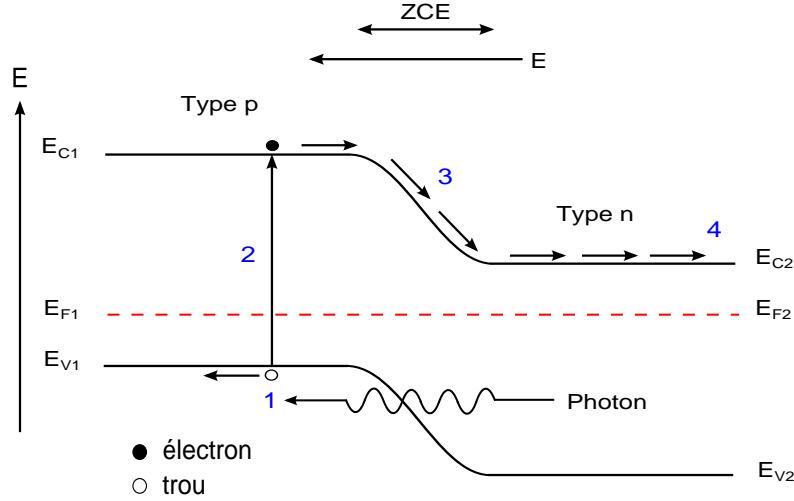


Figure 1.3.: Principe d'un dispositif photovoltaïque sous éclaircissement, en situation de court-circuit. (1) absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite de l'absorbeur, (2) création d'une paire électron-trou, (3) séparation des charges et (4) collecte des porteurs.

Le comportement d'une cellule solaire peut être représenté par un modèle à une diode (Figure 1.4a) ou par un modèle à deux diodes (Figure 1.4b). Le modèle utilisé pour caractériser les cellules de cette étude sera généralement le modèle à deux diodes. Dans ce modèle, la première diode traduit l'idéalité de la cellule, alors que la deuxième traduit la non idéalité.

Dans le modèle à deux diodes, la caractéristique courant-tension $J(V)$ sous illumination obéit à l'expression suivante :

$$J = J_{01} \left[e^{\left(\frac{q(V - JR_s)}{n_1 kT} \right)} - 1 \right] + J_{02} \left[e^{\left(\frac{q(V - JR_s)}{n_2 kT} \right)} - 1 \right] + \left(\frac{V - JR_s}{R_p} \right) - J_{ph} \quad (1.3)$$

où J_{01} et n_1 représentent respectivement la densité de courant de saturation idéal et le facteur d'idéalité égal à 1 de la première diode, et J_{02} et n_2 représentent la densité de courant de saturation non idéal et le facteur d'idéalité proche de 2 de la seconde diode.

Le facteur d'idéalité n_2 traduit les processus de recombinaison des porteurs minoritaires qui ont lieu dans le dispositif. Sa valeur dépend du mécanisme prédominant de recombinaison. Il est ainsi généralement admis qu'une valeur de 2 indique la prédominance d'une recombinaison de type Shockley Read Hall (SRH) dans la zone

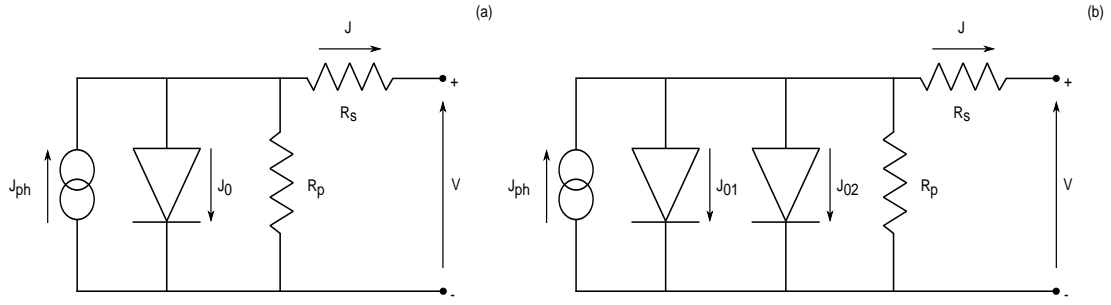


Figure 1.4.: Schéma équivalent d'une cellule solaire. (a) modèle à une diode et (b) modèle à deux diodes.

de charge d'espace, alors que des valeurs plus élevées indiquent un mécanisme de recombinaison d'interface assisté par effet tunnel ou une conductivité de joints de grains [9, 10].

1.1.3. Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

Les performances optoélectroniques d'une cellule solaire sont déterminées par la mesure de leur caractérisation $J(V)$ à l'obscurité et sous illumination. La Figure 1.5 présente un exemple typique de ces caractérisations pour une cellule de CIGS.

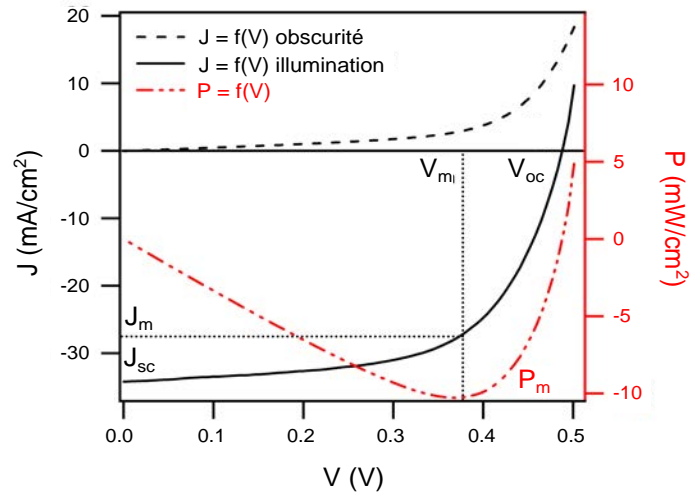


Figure 1.5.: Caractéristique $J(V)$ d'une cellule solaire à l'obscurité (trait pointillé) et sous illumination (trait plein), et représentation de la puissance (par unité de surface) en fonction de la tension [11].

Les paramètres les plus importantes décrivant le comportement de cette cellule so-

laire sont : la tension de circuit-ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η). Le J_{sc} est définie comme le photocourant lorsque la diode est court-circuitée ; le V_{oc} est la tension de polarisation de la jonction à laquelle la somme du photocourant et du courant des porteurs majoritaires est nulle ; le facteur (FF) décrit la forme de la caractéristique $J(V)$, qui sera d'autant plus carrée que le facteur de forme sera élevé. Ainsi, pour une cellule photovoltaïque, le facteur de forme est défini par l'Équation 1.4.

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.4)$$

où J_m et V_m sont respectivement le densité de courant et la tension au point de puissance maximale.

Le rendement de conversion est défini alors comme étant le rapport de la puissance maximale que peut fournir la cellule sur la puissance incidente (P_{inc}).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_m V_m}{P_{inc}} \quad (1.5)$$

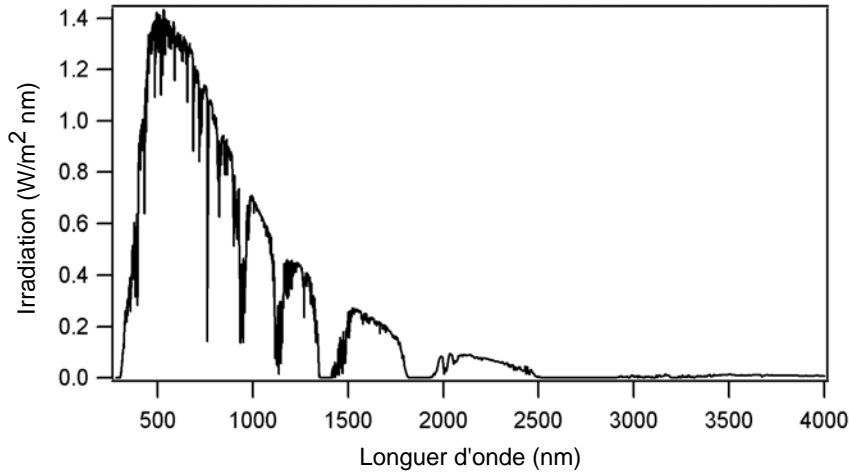


Figure 1.6.: Spectre de radiation solaire AM 1.5 (modifié à partir de [8]).

Par convention, la puissance incidente (P_{inc}) est fixée à 1000 W/m^2 avec une distribution spectrale correspondant au spectre solaire AM1.5. Ce dernier correspond au spectre solaire au niveau de la mer ayant traversé 1.5 épaisseur d'atmosphère standard. C'est à dire, avec un soleil possédant une inclination de 41.8° par rapport à l'horizon. Ce spectre est présenté sur la Figure 1.6.

1.2. Les cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

1.2.1. Architecture des cellules solaires à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Les cellules solaires à base de CIGS sont des structures à hétérojonction², composées de plusieurs couches minces. L'empilement le plus couramment rencontré pour de telles cellules est représenté sur la Figure 1.7. Dans ce type de structure, le composé CIGS est le semiconducteur de type p et l'absorbeur de la cellule; c'est-à-dire, la couche où les paires électrons-trous sont générées par l'absorption des photons. Cette couche a une épaisseur de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$, suffisante pour absorber la majeure partie des photons dont l'énergie est supérieure à son gap.

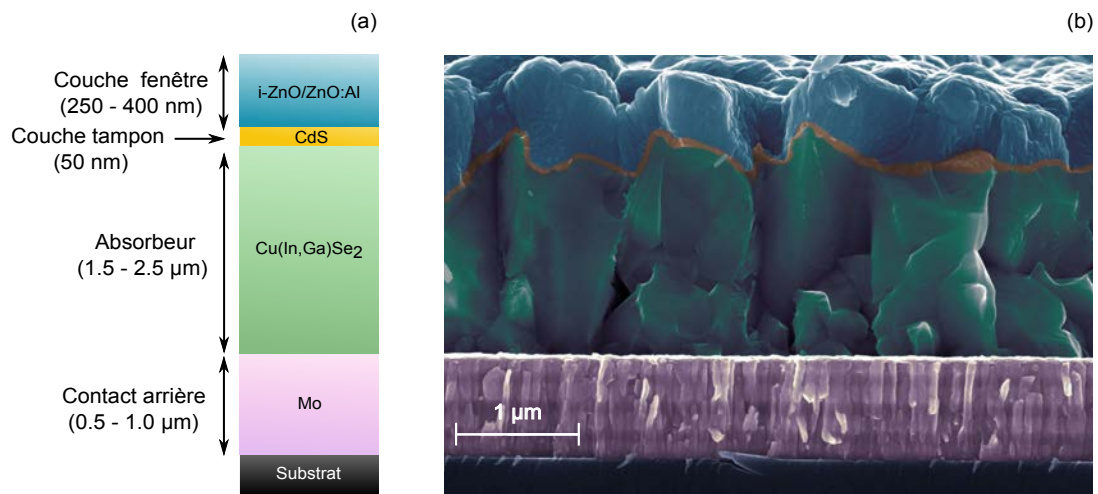


Figure 1.7.: Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches, (b) image d'une coupe transverse au microscope électronique à balayage MEB.

Ces cellules sont également composées d'une couche de molybdène de $0,5 - 1,0\text{ }\mu\text{m}$ déposée sur un substrat de verre sodocalcique de $2\text{ à }3\text{ mm}$. La couche de molybdène joue le rôle de contact ohmique arrière. De l'autre côté, à la surface de l'absorbeur, l'hétérojonction est complétée avec un semiconducteur de type n , contenant une couche de CdS et une couche fenêtre de ZnO. Le rôle de cette dernière est de laisser passer un maximum de lumière jusqu'à l'absorbeur. Il est à noter que le sulfure de cadmium (CdS) qui constitue la couche intermédiaire ou couche tampon ($\sim 50\text{ nm}$), est un matériau présentant une grande bande interdite ($2,4\text{ eV}$), afin de limiter l'absorption et ainsi permettre une meilleure collecte des porteurs. Ce composé peut être remplacé également par d'autres composés moins toxiques, comme par exemple le ZnS ou l' In_2S_3 . La couche fenêtre contient une couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i-ZnO) de $50 - 100\text{ nm}$ de haute résistivité et une couche d'oxyde de zinc dopé

2. Jonction de deux semiconducteurs issus des deux matériaux différents

aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$), d'environ 400 nm. Le fort dopage de cette couche de ZnO par l'aluminium permet de la rendre fortement conductrice sans la nécessité de diminuer son gap. Ainsi, avec des largeurs de bande interdite comprises entre 3,30 et 3,50 eV, les couches de i-ZnO et de $\text{ZnO}:\text{Al}$ réduisent les pertes dans l'ultraviolet et les photons incidents sont alors absorbés en majorité par l'absorbeur. Enfin, un contact ohmique, comme par exemple une grille de Ni/Al , peut être ajouté à la structure initiale, pour collecter le courant de manière plus efficace.

1.2.2. Le matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ au sein de la cellule solaire

1.2.2.1. Propriétés structurales

Comme il a été décrit au début de ce chapitre, le composé CuInSe_2 et ses différents alliages sont des matériaux semiconducteurs de type chalcopyrite. Ces matériaux se caractérisent par le fait d'avoir quatre atomes de valence par site atomique. Dans cette structure, le sous-réseau cationique se partage entre les cations de valence inférieure et supérieure. Le composé CuInSe_2 peut être considéré comme l'analogue ternaire de la blende de zinc (ZnSe) ou sphalérite, qui est une structure type diamant, caractérisée par deux sous-réseaux (anions et cations) interpénétrés cubiques à faces centrées, décalés d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)$.

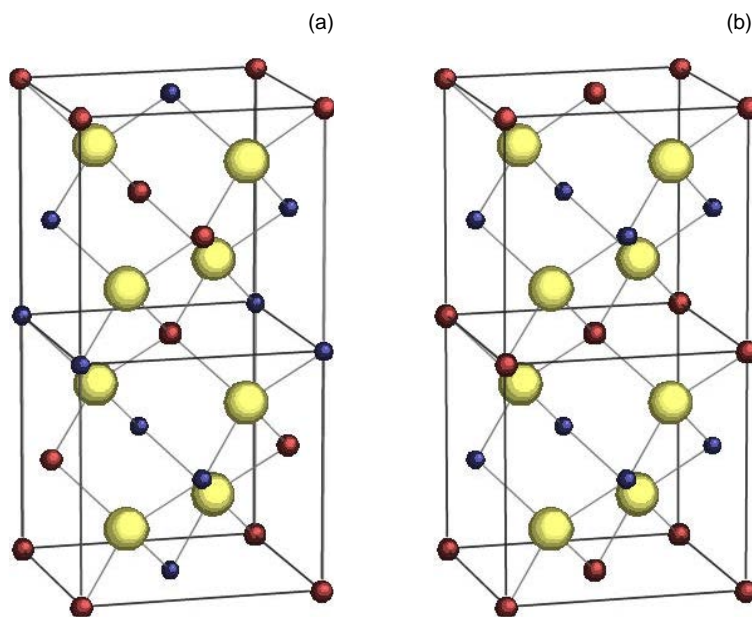


Figure 1.8.: Structure cristalllographique du CuInSe_2 . (a) Chalcopyrite et (b) CuAu . Les sphères rouges correspondent au cuivre, les bleues à l'indium et les jaunes au sélénium [12].

Dans le cas du composé CuInSe_2 , chaque atome de Se dans le réseau est au centre d'un tétraèdre de quatre cations et relié à deux types d'atomes différents, donc les longueurs de liaisons ne sont pas identiques. Par conséquent, le tétraèdre n'est pas régulier et se trouve déformé selon l'axe c , de sorte que le rapport c/a est différent de la valeur idéale de 2. Ainsi, si les cations restent distribués au hasard, le composé ternaire présente une structure de type sphalérite. Sinon, suivant l'axe de répartition des cations (I) (ici le Cu) et (III) (ici l'In ou le Ga), le composé adopte une structure soit chalcopryrite, soit Cu-Au [13]. Dans ce cas, la structure n'est plus cubique mais tétragonale (Figure 1.8).

La phase Cu-Au se distingue de la phase chalcopryrite par la position des cations (III), qui sont alignés sur un plan, alors que la phase chalcopryrite présente les deux types de cations (I) et (III) ordonnés dans chaque plan. D'un autre côté, la structure chalcopryrite est la phase thermodynamique stable pour des températures inférieures à 600 °C [14]. C'est celle qui possède les caractéristiques optoélectroniques requises et donc la phase qui doit être présente dans les dispositifs photovoltaïques.

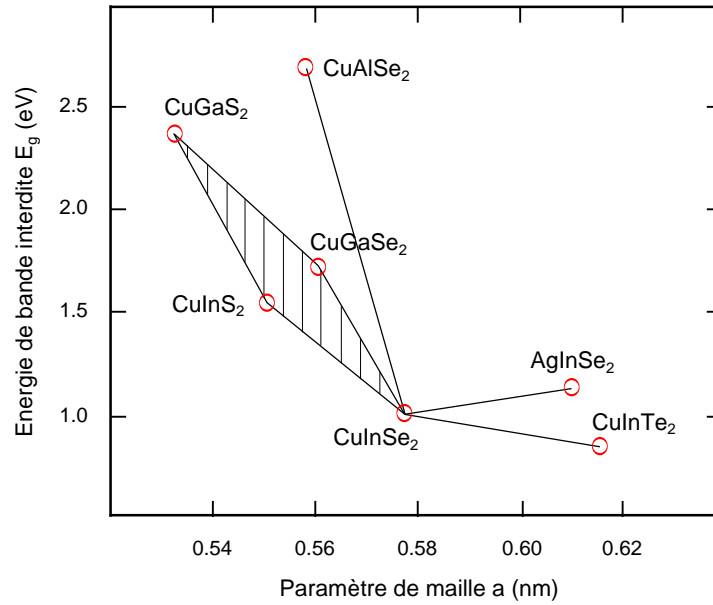


Figure 1.9.: Diagramme représentant l'évolution de la largeur de bande interdite et du paramètre de maille a de certaines chalcopyrites d'après [15, 16]. Le polygone représente toutes les valeurs de bande interdites accessibles par formation de l'alliage quaternaire $\text{Cu}(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)$.

En outre, pour les composés multinaires de type $\text{Cu}(\text{In}_{1-x},\text{Ga}_x)\text{Se}$ et $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$, les paramètres de maille a et c varient avec la composition, x et y , en suivant la loi de Vegard [17, 18]. Ainsi, pour les chalcopyrites intégrant les atomes les plus petits (Ga au lieu de In, S au lieu de Se), la maille cristalline se contracte, donc le paramètre de maille a diminue et inversement pour les atomes les plus gros. De la même façon,

les variations de composition ont une influence sur les valeurs de la bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1,0 eV pour CuInSe₂ et 2,40 eV pour CuGaSe₂. Un exemple de ces variations est représenté sur la Figure 1.9, laquelle montre l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction du paramètre de maille a , pour différentes chalcopyrites.

1.2.2.2. Propriétés électriques et optiques

Le contrôle des propriétés électriques d'une structure de type chalcopyrite est relié à des défauts intrinsèques du matériau. Les origines cristallographiques possibles de ces défauts sont les anti-sites, les atomes interstitiels, ainsi que les lacunes atomiques. Pour le CIGS, la lacune de cuivre est en général l'accepteur dominant pour le matériaux de type p , alors que la lacune de sélénium est considérée comme le donneur dominant du matériau de type n . Une assez forte tolérance du matériau aux écarts à la stœchiométrie, ainsi que la nature électriquement neutre des défauts intrinsèques, en font un matériau performant. Par exemple, dans le cas d'un matériau très déficitaire en cuivre, des défauts de type donneur In_{Cu}^{++} et de type accepteur V_{Cu}^- sont formés. Ces défauts forment un complexe $(2V_{Cu}^- + In_{Cu}^{++})$ d'énergie de formation faible, qui ne présente pas de transition dans la bande interdite et permet un excès d'indium, sans altérer les performances de la cellule. En particulier, c'est un assemblage périodique de ces lacunes de cuivre qui crée le composé dit OVC (Ordered Vacancy Compound), de composition proche de CuIn₃Se₅ ou CuIn₅Se₈ [19, 20, 21].

Néanmoins, tous les défauts ne sont pas favorables, par exemple, les absorbeurs riches en cuivre sont des matériaux polycristallins conducteurs à cause de la présence d'un précipité de Cu_{2- x} Se à la surface, ce qui provoque des court-circuits. Des défauts de type accepteur Cu_{In}^- et V_{In}^- sont alors mis en jeu [22]. De la même façon, étant donné que ces défauts sont chargés négativement, il est attendu que des défauts de type donneur V_{Se}^{++} se forment afin de maintenir l'électro-neutralité.

D'un autre côté, et comme cela a été montré, un des avantages du matériau de type CIGS est qu'il est possible de contrôler l'énergie de bande interdite en faisant varier le taux de gallium du matériau. Effectivement, d'après Alonso *et al.* [23], l'énergie de bande interdite peut être exprimée selon l'Équation 1.6.

$$E_g = 1,04 + 0,61x - b \cdot x(1 - x) \quad (1.6)$$

où b est une constante optique dont les valeurs peuvent varier entre 0,15 et 0,20 eV et x et le taux de gallium ($x = [Ga]/([In] + [Ga])$).

Jusqu'à présent les meilleurs rendements ont été obtenus avec des absorbeurs de type Cu(In,Ga)Se₂ ayant un rapport x compris entre 0,25 et 0,30. Pour ces matériaux la

bande interdite est comprise entre 1,1 et 1,2 eV. Certains lient ces performances à la présence de la couche d'OVC à l'interface, qui est plus difficile voire impossible à obtenir avec CuGaSe_2 ou CuInS_2 , de même que les lacunes ($2V_{\text{Cu}} + \text{Ga}_{\text{Cu}}$) sont moins stables que celles impliquant l'indium, et donc participent moins à neutraliser les défauts d'un point de vue électronique dans CuGaSe_2 .

De nombreuses études ont également montré que pour obtenir les cellules de plus hauts rendements, x doit être ajustée en fonction de la profondeur de la couche de CIGS. En effet, une concentration plus riche en Ga au niveau du contact arrière et de la surface permet d'améliorer la séparation des porteurs de charge photogénérés et de réduire les phénomènes de recombinaison au niveau de l'interface CIGS/Mo. Cela permet d'optimiser à la fois le V_{oc} , qui augmente pour une bande interdite plus large au niveau de la jonction, et le J_{sc} qui augmente pour une bande interdite plus faible, grâce à une absorption plus importante au sein de l'absorbeur [24].

1.2.3. Interface du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec la couche tampon de CdS

Lorsque l'hétérojonction $p-n$ est réalisée pour former la cellule solaire, il peut exister des discontinuités d'énergies entre la bande de conduction de l'absorbeur et celle de la couche tampon. Cette discontinuité de bandes peut être définie comme la différence des énergies de conduction entre les deux couches. Suivant la valeur de cette différence, la discontinuité peut être négative (appelée cliff) ou positive (appelée spike). Dans le cas où la différence est négative, des électrons de la couche fenêtre sont injectés vers l'absorbeur. En raison du positionnement des bandes, les électrons vont avoir une probabilité relativement élevée de se recombiner avec les défauts présents à l'interface. Cette probabilité est élevée d'une part à cause de la discontinuité énergétique favorable, et d'autre part parce que l'interface est l'endroit où la concentration de défauts est la plus importante. Dans le cas contraire, quand la différence est positive, les électrons doivent parcourir une plus grande distance afin de se recombiner avec les défauts d'interface. La probabilité de recombinaison devient alors beaucoup plus faible, et les électrons vont alors diffuser vers l'absorbeur.

Communément, il est accepté que la configuration de type positive est la plus adaptée pour les dispositifs photovoltaïques standards permettant d'atteindre de hauts rendements. La Figure 1.10 présente un diagramme de bande avec une discontinuité positive. Dans ce cas, une cellule de CIGS avec une surface appauvrie en cuivre est en contact avec une couche tampon de CdS. La couche déficiente en cuivre ou OVC, est faiblement dopée de type n et présente un grand gap (1,3 eV) et une bande de valence plus basse. Lorsqu'elle est présente en surface, cette phase permet de limiter les recombinaisons à l'interface avec le CdS. Toutefois, cette couche peu conductrice doit rester mince (5 - 100 nm), pour ne pas engendrer une résistance supplémentaire [25]. C'est pourquoi il est préférable que le CIGS soit de composition pauvre en cuivre ($y = [\text{Cu}]/([\text{In}] + [\text{Ga}]) < 1$), ce d'autant plus en surface, proche de la jonction. Ainsi, d'après la littérature, les meilleurs rendements de conversion des

cellules CIGS sont obtenus pour des valeurs globales de y compris entre 0,88 et 0,95 [26].

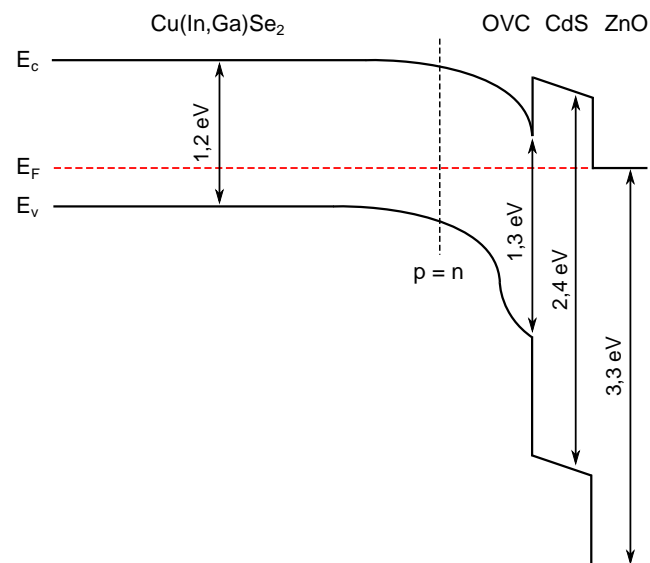


Figure 1.10.: Diagramme de bande dans les cellules CIGS avec une surface appauvrie en cuivre (modifié à partir de [24]).

1.3. Les techniques courantes de dépôt du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Auparavant il a été montré que les propriétés structurales, optiques et électriques des absorbeurs de CIGS dépendent de la composition du composé formant la couche. Ces propriétés sont fortement reliées aux conditions de croissance. De même, le choix du procédé de dépôt est primordial pour obtenir des composés qui permettent d'atteindre de très hauts rendements. Plusieurs techniques de dépôt sont aujourd'hui utilisées pour déposer la couche active de CIGS. Ces techniques de dépôt peuvent se dissocier en techniques de dépôt sous vide et en techniques de dépôt hors-vide ou à pression atmosphérique. Dans le premier groupe, les couches de CIGS sont traditionnellement déposées par co-évaporation ou par sélénisation de films précurseurs métalliques déposés par pulvérisation cathodique. Dans le deuxième groupe, dans le cas des dépôts à pression atmosphérique, il est possible de retrouver l'électrodépôt et les techniques d'impression, entre autres, qui nécessitent un recuit en présence de sélénium ou soufre pour former le composé de CIGS.

Les paragraphes suivants seront donc dédiés à présenter les techniques de dépôt de CIGS les plus courantes et les caractéristiques des meilleures cellules synthéti-

sées. Cependant, il est important de noter qu'aujourd'hui les techniques de dépôt sous vide sont les techniques qui permettent d'obtenir les meilleures rendements de conversion. Ce sont les techniques dominantes au niveau industriel. Pour ces raisons, une brève description du procédé permettant de réaliser à ce jour les meilleures cellules sera aussi présente. Ce procédé servira de point clé pour la réalisation de ce travail de recherche, et il est donc nécessaire de le détailler pour mieux connaître ses caractéristiques.

1.3.1. Les techniques de dépôt à pression atmosphérique

Les techniques de dépôt de CIGS hors-vide se basent généralement sur un procédé en deux étapes, lequel est caractérisé par le dépôt initial d'un précurseur à pression atmosphérique de Cu-In-Ga, suivi par un recuit sélénisant à haute température (400 - 600 °C). Ces types de dépôt sont compatibles avec des procédés de fabrication en continu (procédé roll-to-roll) et peuvent être subdivisés en différentes catégories :

1.3.1.1. Electrodepôt

Pour le dépôt de CIGS par electrodepôt ou voie électrochimique, différentes alternatives sous forme de métaux, d'oxydes ou sélénure, sont développées. Les réactions électrochimiques ici présentes provoquent la dissolution d'une contre-électrode réactive et ainsi une réduction des espèces électro-actives sur le substrat. Ces réactions mettent en jeu des chalcogénures métalliques comparables à ceux présents lors de dépôts sous vide.

Ainsi, l'électrodepôt des métaux et alliages métalliques de Cu, In et Ga, suivi d'un recuit rapide RTP (Rapid Thermal Processing) est l'approche la plus conventionnelle et elle est déjà développée à l'échelle industrielle par la société américaine Solopower [27, 28, 29]. Cette entreprise présente des rendements de conversion supérieurs à 14 % pour des cellules de CIGS avec une composition $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) = 0,3$ et $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) = 0,8-1,0$. De la même façon, un pilote industriel est en cours de réalisation par Nexcis, spin-off de l'IRDEP. Nexcis obtient des rendements de conversion de 17,3 % [30]. Une nouvelle approche développée à l'IRDEP dans le cadre de la thèse de A. Duchatelet [31] a consisté à déposer en une étape des couches d'oxydes de Cu, d'In et de Ga comme précurseur, aboutissant à un rendement de 12,4 %.

En outre, il existe des techniques alternatives comme l'électrodepôt en une étape du quaternaire de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Cependant, peu de valeurs de rendements sont publiées sur ce type de dépôt. Un rendement de 6,9 % pour le dépôt du quaternaire seul peut être cité [32], et 10,9 % pour un procédé légèrement modifié par l'ajout d'une couche de Cu, puis d'In à la surface de CIGS avant la sélénisation [33]. Dans tous les cas, le dépôt obtenu, nécessite toujours une étape de recuit pour conférer

au matériau ses propriétés semiconductrices. Ces approches nécessitent de très bien contrôler les conditions d'électrodépôt et de recuit.

1.3.1.2. Impression

L'impression de CIGS est une technique basée sur la synthèse d'une encre constituée de précurseurs de Cu, In et Ga. Le dépôt de cette encre par impression permet une utilisation maximale des éléments sources, contrairement aux techniques sous vide, où une partie des éléments est déposée en dehors du substrat. De plus, elle permet de déposer un précurseur dont la composition et l'épaisseur peuvent être exactement contrôlées grâce à la formulation de l'encre. Ainsi, une fois déposé, un recuit en présence de sélénium ou de soufre permet de former le composé de CIGS.

Basées sur cette technique, différentes approches ont permis d'atteindre des hauts rendements de conversion. Basol *et al.* [34] par exemple, ont utilisé des nanoparticules d'alliages Cu-In, et obtenu un absorbeur CuInSe₂ après recuit sous H₂Se. Les auteurs ont ainsi obtenu des cellules avec des rendements de conversion de 10-13%.

De son côté, Kapur *et al.* [35] ont développé un procédé utilisant des nanoparticules d'oxydes synthétisées par voie chimique et calcination. Ce procédé permet l'obtention de fines particules, lesquelles sont réduites sous atmosphère d'hydrogène à 500-550 °C. Ainsi, le précurseur obtenu est ensuite sélénié sous H₂Se/N₂ à des températures de l'ordre de 420-450 °C. Cette méthode brevetée par l'ISET (International Solar Electric Technology) a permis d'atteindre un rendement de 13,6 % sur un substrat de Mo/verre.

Plus récemment, l'entreprise Nanosolar a fait certifier une cellule avec un rendement de conversion de 17,1%, réalisée sur une feuille d'aluminium, par un procédé roll-to-roll par impression atmosphérique humide de nanoparticules de 20 nm, suivi d'un recuit rapide (RTP). Ce procédé n'utilise ni oxydes métalliques ni organométalliques ni hydrazine lors de l'impression, ni hydruure lors du recuit, ce qui en fait un procédé bas-coût et industrialisable, protégé par différents brevets.

Par ailleurs, des composés moléculaires comme les chlorures et les nitrates de cuivre, d'indium et de gallium peuvent aussi être utilisés comme précurseurs. Ainsi, Kaelin *et al.* [36] ont obtenu un rendement de 6,7 %, en utilisant des nitrates de cuivre et gallium et des chlorures d'indium dissous dans du méthanol, puis intégrés dans une pâte (ethylcellulose, pentanol) déposée sur un substrat de Mo/verre. L'échantillon ici employé, est porté à 250 °C quelques minutes puis recuit sous vapeur de sélénium à 560 °C pendant 10 min. Le CIGS obtenu présente alors une épaisseur de 600 nm environ. Néanmoins, cette technique conduit à la formation d'une couche de carbone amorphe, qui détériore les rendements de la cellule. Un gradient de Ga vers le contact arrière est aussi constaté et des impuretés comme le chlore peuvent également être retrouvées dans le dépôt.

Pour contourner le problème d'impuretés, Mitzi *et al.* [37] ont développé une approche basée sur l'utilisation d'hydrazine et de sélénure de métaux. Cette approche

consiste à dissoudre des chalcogénures de cuivre, d'indium et de gallium, avec ou sans sélénium, dans de l'hydrazine. Une fois cette préparation étalée, le dépôt est chauffé et l'hydrazine se décompose en espèces volatiles (comme N_2 , H_2 , NH_3), et le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ se forme sans risque d'inclusion d'espèces non voulues comme C, O ou Cl. Cette méthode a conduit à un rendement de 15,2 % [38]. Cependant l'hydrazine très réactive est difficile à envisager industriellement pour raisons de sécurité.

1.3.2. Les techniques de dépôt sous vide

Comme il a été présenté au début de cette section, les techniques de dépôt sous vide sont les techniques qui permettent d'obtenir les meilleurs rendements de conversion pour les cellules de type CIGS. Ces techniques peuvent se diviser en deux approches différentes, basées sur les dépôts physiques en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition). Ainsi, la co-évaporation et la pulvérisation cathodique peuvent se différencier et/ou subdiviser en fonction du nombre d'étapes employées pour déposer le matériaux de CIGS.

1.3.2.1. Co-évaporation

La co-évaporation est la technique de dépôt la plus couramment utilisée pour le dépôt de couches minces à base de CIGS. Cette technique consiste en l'évaporation simultanée des matériaux purs à déposer. Ces matériaux sont placés sous forme solide dans des cellules d'effusion, lesquelles sont portées à haute température. La température des cellules d'effusion conditionne les flux de vapeur de chaque élément et donc la composition de l'absorbeur. Bien entendu, un vide poussé est nécessaire pour permettre aux flux de vapeur d'atteindre le substrat en évitant les impuretés. De son côté, le substrat doit être chauffé à une température suffisante pour bien permettre la diffusion des éléments et donc contrôler la croissance cristalline du matériau. En effet, cette technique de co-évaporation permet de réaliser des absorbeurs de CIGS avec un gradient du rapport $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ en profondeur. De la même façon, la teneur en cuivre $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ peut aussi être parfaitement contrôlée.

Ainsi, le procédé de co-évaporation de CIGS permettant d'atteindre les meilleures rendements de conversion est constituée typiquement de trois étapes. Ce procédé est connu sous le nom de «three-stage process» et a été développé par le NREL (National Renewable Energy Laboratory) aux États Unis [39]. Cette procédure est présentée sur la Figure 1.11.

La première étape du procédé «three-stage process» implique la co-évaporation de l'In, du Ga et du Se de façon à obtenir une phase de type $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$; dans cette étape, la plupart de l'In et du Ga globalement nécessaires sont déposés sur un substrat chauffé entre 300 et 350 °C. Dans la deuxième étape, la température du substrat est augmentée entre 550 et 600 °C et le Cu est évaporé sous excès de Se, afin d'enrichir le dépôt en Cu et ainsi favoriser l'interdiffusion des éléments et initier

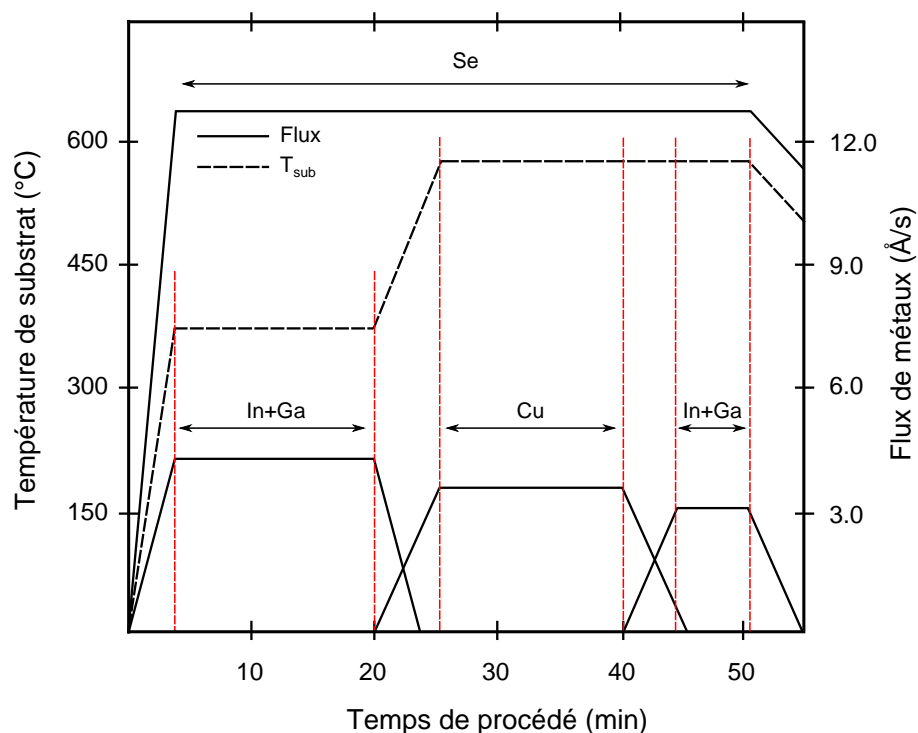


Figure 1.11.: Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans un procédé en trois étapes de synthèse de CIGS par co-évaporation (modifié à partir de [40]).

la croissance de gros grains; cette étape est maintenue jusqu'à l'obtention d'une couche globalement riche en Cu ($[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) > 1$). Finalement, la troisième étape permet de réajuster la composition globale de la couche par la re-évaporation de l'In et du Ga, toujours en présence d'un excès de Se, jusqu'à l'obtention d'une couche légèrement déficitaire en Cu. L'excès de Se durant la totalité du procédé permet d'éviter l'évaporation de l'indium et du gallium, par l'intermédiaire de phases volatiles comme In_2Se et Ga_2Se , mais aussi la formation de lacunes de Se, pouvant détériorer la qualité de la cellule. De plus, pour empêcher les pertes de sélénium aux températures élevées, le sélénium est évaporé durant le refroidissement du substrat jusqu'à des températures comprises entre 250 °C et 350 °C.

Cette séquence conduit donc à la formation d'une couche de CIGS possédant un double gradient de Ga, avec une teneur en gallium plus riche vers la face arrière. Ainsi, la largeur de bande interdite est plus importante vers la face arrière et en surface de l'absorbeur, ce qui est à l'origine des rendements de conversion très élevés. Les meilleures cellules obtenues par ce procédé atteignent un rendement de conversion supérieur à 20 %, avec un record à 21,7 % obtenu par le laboratoire allemand ZSW (Zentrum für Sonnenergie und Wasserstoff-Forschung) [3].

Il est important de noter que le « three stage process » permet de déposer des couches de CIGS dont la morphologie présente de très gros grains qui s'étendent de la base à la surface du film ($\sim 2 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Il est également à noter que l'orientation de ces couches semble déterminée par l'orientation de la couche de $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ initialement déposée. Cette orientation dépend elle-même du flux de Se et surtout de la morphologie du contact ohmique arrière de Mo [41]. Cependant, le changement d'échelle pour obtenir de grands panneaux avec de très hauts rendements à partir de ce procédé reste encore difficile. Le contrôle de l'uniformité et de la stabilité des dépôts est une contrainte technique clé pour les cellules de type CIGS, qui limite les performances des modules et les rendements de production.

1.3.2.2. Sélénisation/sulfuration de précurseurs métalliques

De façon générale, la sélénisation des précurseurs métalliques est un procédé dit à 2 étapes. Cette approche consiste à déposer le Cu, l'In et le Ga couche par couche ou simultanément, puis à les sélénier pour obtenir ainsi un absorbeur de CIGS. Les méthodes pour déposer les éléments métalliques sont très variées et peuvent être basées sur des techniques de dépôt sous vide ou des techniques de dépôt à pression atmosphérique. Cependant, la technique la plus courante, est la pulvérisation cathodique. Une technique de dépôt PVD que sera décrite de façon plus détaillée dans la section 2.2.

La première étape de cette approche de dépôt implique, dans la majorité des cas, des couches élémentaires de précurseurs permettant une meilleure homogénéité en composition et en épaisseur. Une fois déposés, ces précurseurs sont sélénisés par recuit en présence de sélénium (sélénium élémentaire ou H_2Se). Cette sélénisation est typiquement effectuée à des températures supérieures à 400°C et conduit souvent à une diffusion involontaire du Ga vers la face arrière. Ceci résulte en une structure $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ qui s'avère être restrictive pour l'obtention de V_{oc} équivalents à ceux obtenus par le «three-stage process». Toutefois, une sulfuration à la surface de l'absorbeur peut également être réalisée par un recuit sous atmosphère de soufre (soufre élémentaire ou H_2S), afin d'obtenir un double gradient de gap et ainsi accéder à des valeurs plus importantes pour une couche absorbante de $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSSe).

Le meilleur rendement de conversion rapporté dans la littérature pour une cellule de type CIGSSe, est de 20,9% et est détenu par l'entreprise japonaise Solar Frontier (anciennement Showa-Shell). Il est à noter que la couche tampon utilisée lors de ce procédé record, est une couche de $\text{Zn}(\text{O,S})$ [2].

1.3.3. Bilan sur les techniques courantes de dépôt

De façon générale, pour résumer les différentes voies de préparation du CIGS, il a été constaté que les techniques de dépôt à pression atmosphérique étaient des techniques

prometteuses. L'électrodépôt, ainsi que les dépôts par impression d'encre à base de nanoparticules et les dépôts par solution d'hydrazine produisent déjà de bons résultats, et certaines de ces méthodes sont en cours d'industrialisation. Cependant, il reste encore à résoudre les points négatifs tels que le manque de contrôle du gradient de Ga et la présence d'impuretés. D'un autre côté, il est à noter que ces techniques de dépôt à pression atmosphérique, et en général toutes les techniques de dépôt de CIGS, doivent répondre à un certain nombre de contraintes pour trouver une application industrielle. Celles-ci doivent permettre d'atteindre des coûts de production relativement bas et des CAPEX³ faibles. En outre, compte tenu des spécificités du CIGS, ces techniques doivent permettre d'adresser le problème de l'uniformité et de la stabilité des dépôts (contrôle de la composition de la couche mince). Enfin, afin de répondre à l'intérêt croissant pour les produits flexibles, ces techniques doivent être compatibles avec des substrats souples. Ainsi, les techniques de dépôt sous vide se présentent très prometteuses, avec une meilleure utilisation des matériaux sources et des caractéristiques remarquables au niveau photovoltaïque. De plus, elles peuvent être compatibles entre elles, et une approche basée sur les deux méthodes pourrait résoudre les contraintes industrielles et ainsi obtenir la méthode "idéale" pour la production industrielle des panneaux à base d'absorbeurs de CIGS.

En effet, un des problèmes majeurs de la co-évaporation est le contrôle de l'uniformité lors de dépôt sur de grandes surface. Principalement pour cette raison, les industriels ont commencé à se tourner vers la synthèse du CIGS en deux étapes, avec tout d'abord le dépôt par pulvérisation cathodique d'un précurseur métallique de cuivre, d'indium et de gallium, puis une étape de sélénisation et de sulfuration. Néanmoins, lors de ce procédé, l'étape de recuit peut s'avérer difficile à maîtriser et le poids économique de celle-ci peut devenir assez considérable. De ce fait, l'idée d'employer une approche basée sur le meilleur des deux techniques semble très intéressante.

Cette problématique sera donc l'objet d'étude de ce travail de thèse. Le procédé basé sur les deux techniques capables de produire les meilleures performances photovoltaïques, sera présenté et largement étudié dans le chapitre 2.

1.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter de façon générale les caractéristiques principales des cellules solaires. En particulier les propriétés structurales, électriques et optiques du matériau Cu(In,Ga)Se_2 servant comme absorbeur ont été traitées. L'étude de l'architecture de ce matériau a montré que celui-ci doit être déposé de façon très contrôlée pour obtenir des bonnes performances photovoltaïques. La présentation des techniques conventionnelles de dépôt a mis en évidence les différentes contraintes qui

3. Coûts de développement ou de fourniture des pièces non-consommables pour le produit ou le système

peuvent être rencontrées lors du dépôt de CIGS. De cette façon, il a été établi que les méthodes les plus efficaces pour produire des absorbeurs de très bonne qualité, avec des caractéristiques optoélectroniques ou photovoltaïques exceptionnelles, sont les techniques sous vide. Cependant, ces techniques peuvent présenter des inconvénients lors d'une production à grande échelle, notamment en raison des rendements de dépôt des matériaux. Ainsi, il a été introduit la possibilité d'optimiser un procédé basé sur ces techniques (pulvérisation et évaporation), permettant de résoudre les différentes contraintes et répondre aux intérêts industriels.

2. La pulvérisation cathodique réactive et/ou hybride pour la synthèse du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Introduction

Une technique de dépôt de CIGS, alternative à celles décrites dans le chapitre précédent, est la pulvérisation cathodique réactive, une technique robuste, adaptée aux grandes surfaces et qui offre la possibilité d'effectuer un scale-up industriel plus compétitif. La plus grande stabilité de cette technique est attribuée au contrôle d'un seul gaz et non plusieurs comme dans le cas de la co-évaporation. Effectivement, et comme il a été décrit précédemment, pour le dépôt de CIGS par co-évaporation sur des grandes surfaces, il est difficile de contrôler la stœchiométrie et l'uniformité de l'épaisseur des couches minces, point critique et essentiel pour les performances des cellules solaires de ce type. Notamment, l'évaporation du cuivre avec un flux élevé est un vrai challenge technologique.

Un autre avantage de la pulvérisation cathodique réactive est la meilleure utilisation des matériaux sources. Par exemple, avec les cibles cylindriques rotatives, employées pour la production à grande échelle, un taux d'utilisation des matériaux sources de l'ordre de 70 % peut être obtenu ; alors que, les taux observés en co-évaporation sont normalement de l'ordre de 30 %. Cela permet d'envisager des économies au niveau du coût des matières premières. D'autre part, d'un point de vue industriel, l'approche réactive est avantageuse car elle a en général recours à des cibles métalliques, facilement disponibles pour des applications de grandes échelles, contrairement aux cibles avec des alliages, lesquelles sont plus complexes à fabriquer et à utiliser.

De plus, le dépôt de CIGS par pulvérisation cathodique réactive permet d'éviter l'étape de recuit employée lors du dépôt en deux étapes. Cette étape de recuit peut s'avérer difficile à maîtriser et une modification de la morphologie et de la composition du film peuvent se produire lors de la sélénisation. Le recuit a surtout un poids économique important et représente jusqu'à 25 % des CAPEX liés à la chaîne de fabrication.

Enfin, l'approche réactive permet aussi de mettre en œuvre une séquence de dépôt en trois étapes similaire au «three-stage process». En effet, les métaux peuvent être pulvérisés simultanément ou alternativement en présence de vapeurs de sélénium

sur un substrat chaud. Ainsi, la pulvérisation cathodique réactive apparaît comme une alternative prometteuse pour atteindre des hauts rendements avec un procédé similaire au «three-stage process» réalisé par co-évaporation.

Dans ce deuxième chapitre, seront donc présentés quelques travaux de recherche ou procédés industriels déjà développés autour de la pulvérisation cathodique réactive pour produire des absorbeurs de CIGS. Ensuite, pour bien comprendre le processus mis en jeu lors de cette méthode, le principe et les généralités de la pulvérisation cathodique, ainsi que de la pulvérisation cathodique réactive seront décrits. Finalement, les mécanismes de croissance et nucléation impliqués lors d'un dépôt sous vide seront expliqués. L'idée finale est alors de comprendre les différentes paramètres et facteurs qui peuvent influencer la croissance et de la structure du CIGS.

Il est important de préciser qu'au cours de cette thèse, il sera optimisé un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation, lequel est dérivé de l'approche réactive. D'où la présentation de celle-ci pour produire des absorbeurs de CIGS.

2.1. État de l'art sur le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ synthétisé par pulvérisation cathodique réactive et/ou hybride

2.1.1. Travaux de recherche académique

Les premiers travaux de recherche reliés à la pulvérisation cathodique réactive de CIGS sont ceux développés dans les années 80 par Thornton *et al.* de l'université d'Illinois. Cette équipe américaine a publiée dans un premier temps 4 articles sur le dépôt de CuInSe_2 [42, 43, 44, 45]. Les substrats utilisés lors de la réalisation de ces travaux avaient une taille de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ et ont été portés à une température de 400°C . Ces dépôts de co-pulvérisation ont été effectués à partir de deux cibles planes; une cible de cuivre et une cible d'indium, dans une atmosphère réactive composée d'argon et de disélénure d'hydrogène H_2Se .

Le premier article [42], montre l'influence du conditionnement des cibles en atmosphère sélénée, des courants appliqués aux cibles, de la température et du taux d'injection de H_2Se sur les vitesses de dépôt et la stoechiométrie des films. Dans cette étude, il a été démontré qu'une température minimale de 400°C était nécessaire pour la formation de films stoechiométriques ($\text{Cu/In} = 1$), car une telle température semble favoriser un processus de réémission qui ôte l'excès d'In. De plus, cet article présente des cellules avec des rendements de conversion de 4 % ($J_{sc} = 33 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,25 \text{ V}$ et $FF = 50 \%$, conditions de mesure non standards).

Dans le second article [43], Thornton et Lommasson présentent en détail l'impact du conditionnement des cibles et les réactions ayant lieu au niveau de la surface de dépôt. Les conclusions de cette étude restent identiques à celles décrites précédemment. Dans cet article, les auteurs montrent aussi le développement d'une machine

de pulvérisation cathodique en ligne, permettant d'effectuer la fabrication de cellules solaires complètes sans la nécessité d'interrompre le processus de vide. Le troisième article [44] est un article plus général, et il évoque pour la première fois la possibilité de remplacer le H₂Se par des vapeurs de sélénium fournies par une source d'évaporation dont les conditions opératoires permettent de maintenir un flux supersaturé de sélénium au niveau du substrat.

Le quatrième article [45], montre une nouvelle fois l'impact des différentes paramètres de dépôt sur la composition, mais approfondit les propriétés des couches déposées : la morphologie, et les propriétés optiques et électriques sont étudiées. Pour cette analyse, des films de différentes compositions ont pu être fabriqués. Ainsi, Thornton *et al.* ont porté l'efficacité de leur cellules à 6 % ($J_{sc} = 35 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,37 \text{ V}$ et $FF = 66 \%$, conditions de mesure non standards). La structure avec laquelle ce résultat a été obtenue contenait une bi-couche : base riche en Cu et surface riche en In. Ce résultat obtenu en 1988 a été très significatif en comparaison au $\sim 10 \%$ du record de l'époque.

Comme il a été mentionné précédemment, Thornton, Rockett et Talieh ont effectué de travaux complémentaires dans le but de remplacer le H₂Se par du Se [44, 46, 47]. En effet, le diséléniure d'hydrogène est un gaz très toxique. De plus, dans ce procédé réactif conventionnel, la dissociation/réaction de H₂Se avec le cuivre et l'indium génèrent une quantité importante de H₂, et une étape de pompage additionnelle est requise. Dans ces deux nouveaux travaux, le sélénium a été évaporé depuis une cellule d'effusion de 7 cm³. Le sélénium a toujours été fourni à un taux 5 fois supérieur au taux combiné du Cu et de In, l'excès de sélénium n'étant pas absorbé dans le film. Il est important de remarquer que le processus de réémission ôtant l'excès d'In est moins prononcé dans le cas du nouveau processus hybride que dans celui de la pulvérisation cathodique réactive conventionnelle avec H₂Se.

Ainsi, dans le premier article, Rockett *et al.* [46] montrent essentiellement la variation de la composition du film en fonction des paramètres de dépôt et que les propriétés obtenues sont similaires à celles obtenues avec la pulvérisation cathodique réactive de H₂Se. Dans le second article [47], les auteurs présentent la possibilité de fabriquer des films de CuInSe₂ en bi-couche : base riche en Cu et surface riche en In, dont la microstructure est similaire à celle obtenue par co-évaporation. Les cellules réalisées lors de ces derniers travaux ont permis d'atteindre un rendement de 7,22 % sur une surface de 0,08 cm² ($J_{sc} = 20,8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,348 \text{ V}$ et $FF = 56 \%$), après un recuit de 12 heures dans l'air à 200 °C.

Suite au décès du Professeur John Alexander Thornton en 1987, le Professeur Angus Rockett a continué avec les recherches liées au CIGS. Aujourd'hui, lui et son équipe déposent leurs absorbeurs par co-évaporation ou par le procédé hybride (pulvérisation cathodique magnétron de cibles d'In, de Cu ou en alliage Cu-Ga en présence de vapeur de Se fournie par une cellule d'effusion). Les substrats utilisés pour ces dépôt sont des wafers de GaAs, afin de réaliser une croissance épitaxiale. Au regard des plus récents articles publiés, les travaux de cette équipe se concentrent davan-

tage sur la caractérisation des films et la compréhension de la physique du CIGS (joints de grain, diffusion, rôle du sodium) que sur le développement du procédé ou la réalisation de cellules solaires [48, 49, 50].

En outre, divers auteurs se sont basés sur le procédé hybride développé par l'équipe de Thornton. A.F da Cunha *et al.* [51] par exemple, ont déposé différents absorbeurs de CIGS en utilisant un procédé divisé en deux étapes. Dans la première étape de cette étude, les auteurs ont pulvérisé une cible de cuivre en présence de vapeurs de sélénium, en chauffant le substrat à une température initiale de 400 °C. Pour la deuxième étape, ils ont augmenté la température à 590 °C, pendant la pulvérisation d'une cible de In/GaSe, toujours en présence de vapeurs de sélénium. Cet article présente des cellules avec des rendements de conversion de 8,3 % ($J_{sc} = 27,5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,552 \text{ V}$ et $FF = 54,8 \%$).

Nae-Man Park *et al.* [52] ont également utilisé ce procédé hybride pour déposer leurs absorbeurs. Cependant, cette équipe coréenne a ajouté un cracker de sélénium à la cellule d'effusion. Ces dépôts ont été effectués à partir de deux cibles binaires ; une de cuivre-gallium et une autre de cuivre-indium. L'intérêt de cette étude est d'étudier l'influence de la température d'évaporation du sélénium, sur les propriétés morphologiques et optoélectroniques. La cellule d'effusion a donc été chauffée entre 250 et 310 °C. La température du cracker a été portée à 900 °C. Le rendement maximal obtenu lors de cette étude a été obtenu pour la température la plus importante et a été de 8,60 % sur une surface de 0,47 cm² ($J_{sc} = 35,63 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,450 \text{ V}$ et $FF = 53,50 \%$).

De la même façon, M. Acciarri *et al.* [53] ont réalisé une étude similaire à la précédente (sans utiliser le cracker de sélénium). Pour cette analyse, ils ont fait varier la température de la cellule d'effusion entre 270 et 330 °C. Les absorbeurs réalisés lors de cette étude, ont été déposés sur deux types de substrats différents ; un substrat de molybdène/verre et un autre substrat en acier inoxydable. Ces travaux ont permis d'atteindre un rendement de 13,9 % sur une surface de 0,5 cm² ($J_{sc} = 35,5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,567 \text{ V}$ et $FF = 70,7 \%$, non certifié) pour la substrat classique, et un rendement de 11,9 % ($J_{sc} = 31,11 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,540 \text{ V}$ et $FF = 70,6 \%$, non certifié) pour le substrat en acier. Il est à remarquer que ces performances ont été obtenues en utilisant une séquence de dépôt en trois étapes. Lors du dépôt en une étape, Acciarri *et al.* [54] ont obtenue un rendement de conversion de 10,1 %.

Plus récemment, Rui Zhang *et al.* [55] ont utilisé le procédé hybride pour déposer du CIGS sur un substrat flexible. Les cellules réalisées lors de ces derniers travaux ont permis d'atteindre un rendement de 11,3 % ($J_{sc} = 32,08 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,550 \text{ V}$ et $FF = 73 \%$), sur une surface 0,03 cm².

2.1.2. Travaux de recherche industrielle

D'autre part, d'un point de vue industriel, la pulvérisation cathodique réactive de CIGS a été développée principalement par 3 entreprises américaines : Miasolé, DayS-

tar et AQT (Applied Quantum Technology). Cependant, ces 3 entreprises ont été achetées par des groupes industriels plus grands ou ont fait faillite. Miasolé, qui aujourd'hui appartient au groupe Hanergy, est la seule entreprise qui interagit encore visiblement avec la communauté scientifique.

D. R. Hollars *et al.* ont été les premiers à avoir décrit le procédé mis en place par Miasolé lors d'une conférence en 2005 [56]. Ce procédé a été également décrit dans plusieurs brevets initiaux. Pour la réalisation de ces travaux, les auteurs ont déposés les couches de CIGS sur des substrats en acier inoxydable, ces substrats avaient une structure de acier/Cr/Mo et en générale, ont été chauffés à une température de 485 °C. Les flux de cuivre, d'indium et de gallium ont été apportés par co-pulvérisation cathodique, en présence de vapeurs de sélénium, donc par un procédé hybride. Lors de cette conférence, D. R. Hollars *et al.* se sont attachés à démontrer l'uniformité des couches minces déposées en terme d'épaisseur, de composition et de rendement sur de larges surfaces [56]. Il a été évoqué aussi, la possibilité d'introduire de manière contrôlée du sodium lors du dépôt à partir de la pulvérisation cathodique d'une cible de NaF. Enfin, concernant les conditions opératoires, il a été établi qu'avec un flux trop faible de sélénium, la couche mince déposée était alors riche en Cu et en Ga. L'hypothèse formulée pour expliquer ce phénomène est la possible formation du composé volatile In₂Se, qui conduirait donc un déficit en In dans ces conditions. Il est à noter que le rendement de conversion maximal présenté à l'époque a été de 9 %. Aujourd'hui, Miasolé fabrique les cellules de CIGS déposées par pulvérisation cathodique réactive, avec les meilleurs rendement de conversion, un rendement de 18,2 % ($J_{sc} = 34,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,683 \text{ V}$ et $FF = 78 \%$) a été présenté lors d'une conférence en 2014. Cependant, les conditions spécifiques de dépôt ne sont pas encore connues.

De son côté, DayStar qui a été achetée en 2013, n'a laissé aucune publication dans la littérature scientifique hors brevet pour expliciter les propriétés et les conditions opératoires de son procédé. Cependant, certaines informations ont pu être rassemblées. Ainsi, il est possible de dire que cette entreprise utilisait aussi un procédé hybride pour déposer ses absorbeurs. Grâce à ce procédé, DayStar a pu obtenir une cellule recors à l'époque, avec un rendement de 15,5 %, sur une surface de 1,1 cm². Il est à noter aussi que DayStar avait en août 2013, 51 brevets déposés ou en attente.

Enfin, malgré trois brevets traitant du sujet, très peu d'informations ont été retrouvées, sur le procédé développé par AQT. Le dépôt de CIGS réalisé par cette entreprise américaine a été apparemment arrêté en 2010. D'un autre côté, il convient de noter qu'aujourd'hui, l'entreprise italienne VoltaSolar travaille avec M. Acciarri *et al.* [54, 57, 53] de l'université de Milano Bicocca, sur le dépôt de CIGS à partir d'un procédé hybride. Un seul brevet a été déposé en 2013, concernant l'équipement et le procédé de fabrication de cette entreprise.

Pour synthétiser l'état de l'art précédent, le Tableau 2.1 reprend les principaux paramètres expérimentaux utilisés par chacune des équipes citées et montre les meilleurs rendements de conversion atteints. De façon générale, cet état de l'art

indique que la pulvérisation cathodique réactive et en générale le procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation sont des techniques largement adaptées aux dépôts de couches de Cu(In,Ga)Se. Cependant, elles restent encore peu connues et moins exploitées que les autres procédés sous vide. En effet, ces approches sont moins courantes, en raison des progrès plus rapides de la co-évaporation et probablement, a été négligé en raison de problèmes d’empoisonnement récurrents des cibles par les vapeurs de sélénium. L’empoisonnement de la cible, dû à l’incorporation de sélénium, se traduit par une augmentation de la résistance de la cible et une augmentation des charges à sa surface qui entraînent une diminution de la pulvérisation.

Ainsi, pour mieux comprendre cette problématique, les sections suivantes de ce chapitre seront consacrées à la description générale du principe de la pulvérisation cathodique. Les phénomènes d’empoisonnement liés à la condition réactive (hybride dans ce cas) du procédé et la formation des couches minces seront aussi détaillés.

Table 2.1.: Résumé des principaux paramètres expérimentaux utilisés par chacune des équipes citées.

Équipe	Cibles et sources chalcogènes	Conditions expérimentales	Résultats
J. A Thornton [45]	2 cibles planes : Cuivre et indium H ₂ Se/Ar	Décharge DC : 250-500 W T _{substrat} = 400 °C	6 % (9 mm ² , 1988) Gros grains (>1 µm)
J. A Thornton [47]	2 cibles planes : Cuivre et indium Vapeurs de Se (cellule d’effusion)	Décharge DC : 250-500 W T _{substrat} = 350-500 °C	7,22 % (8 mm ² , 1989) Grains moyens (~ 0,5 µm)
A. F da Cunha [51]	2 cibles : Cuivre et In/GaSe Vapeurs de Se (cellule d’effusion)	Décharge RF : 8-11 W/cm ² T _{substrat} = 400-590 °C	8,3 % (2006) Grains moyens (~ 0,5 µm)
Nae-Man Park [52]	2 cibles binaires : Cu/Ga et Cu/In Cellule d’effusion + cracker	Décharge RF : 70-100 W T _{réservoir} = 250-310 °C	8,6 % (0,47 cm ² , 2011) Grains moyens (~ 0,5 µm)
M. Acciari [53]	3 cibles binaires : Cu, In et Ga Vapeurs de Se (cellule d’effusion)	– T _{réservoir} = 270-330 °C	13,9 % (0,5 cm ² , 2011) Très gros grains (> 1 µm)
Rui. Zhang [55]	– Vapeurs de Se (cellule d’effusion)	– T _{substrat} = 485 °C	11,3 % (0,03 cm ² , 2012) –
DayStar	1 cible : Cu-In-Ga Vapeurs de Se (cellule d’effusion)	– T _{substrat} > 500 °C	15,5 % (2009) –
Miasolé	Plusieurs cibles de Cu-In-Ga Vapeurs de Se (cellule d’effusion)	– –	18,2 % (2014) –

2.2. Principe et généralités de la pulvérisation cathodique

Le principe général de la pulvérisation cathodique consiste à bombarder la surface d’un matériau solide, appelé cible, afin d’en extraire des atomes qui iront se déposer

sur un substrat situé vis-à-vis de cette cible. D'une manière générale, dans la pulvérisation cathodique, les ions créés sous un vide partiel, communiquent leur énergie aux atomes de la surface du matériau bombardé par transfert de quantité de mouvement. L'ensemble des espèces générées lors de la pulvérisation cathodique, constitue un plasma. Les paragraphes suivants seront consacrés au rappel de quelques notions générales et caractéristiques sur les plasmas.

2.2.1. Définition et composition d'un plasma

Le plasma est un gaz partiellement ionisé, mais globalement neutre. Il contient des espèces chargées (des électrons et des ions positifs ou négatifs), des espèces neutres (radicaux, atomes et molécules dans leur état fondamental, excité ou métastable) et des photons. Ces espèces, sont libres de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace. Le plasma se distingue d'un gaz classique, composé exclusivement de particules électriquement neutres, par la nature de l'interaction qui existe entre particules chargées.

Dans un gaz classique, l'interaction entre particules électriquement neutres est à courte portée, et lorsque la pression du gaz n'est pas supérieure à la pression atmosphérique, elle ne met généralement en cause que deux particules à la fois. Dans ce cas, pour deux particules se dirigeant l'une vers l'autre et séparée d'une distance r , l'interaction est d'abord attractive, puis immédiatement avant le contact et de façon abrupte, elle devient répulsive. Au contraire, l'interaction entre particules chargées (attractive ou répulsive) est à longue portée, puisque la force coulombienne entre particules est en $1/r^2$, et de ce fait, chaque particule chargée peut interagir simultanément avec un très grand nombre d'autres particules chargées; en conséquence le plasma à un comportement collectif.

Dans un plasma, les neutres stables sont des atomes ou molécules qui pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, les neutres dominant en nombre toutes les autres espèces de particules. D'un autre côté, les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse relative très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Les électrons sont aussi les responsables de la conductivité des plasmas grâce à leur grande mobilité. Pour leur part, les photons sont les plus souvent émis par désexcitation des états électroniques. Comme ils sont d'énergie bien définie (spectres de raies), les spectres d'émission sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma.

Il existe une grande variété de plasmas, ils peuvent être séparés, d'une part, en plasmas thermiques où les collisions sont très nombreuses et l'ionisation est due à l'effet thermique (pression au voisinage de la pression atmosphérique) et, d'autre

part, en plasmas de décharges, où le libre parcours moyen des particules est suffisant pour permettre l'ionisation. Les plasmas utilisés pour cette étude sont produits par une décharge électrique. Celle-ci est due à l'ionisation d'un gaz rendu conducteur par la présence d'espèces chargées, principalement des électrons. La quantité d'électrons et d'ions contenus dans une décharge est définie par le degré d'ionisation du gaz utilisé.

2.2.1.1. Le degré d'ionisation

Un plasma est un milieu macroscopiquement neutre, c'est à dire que la densité de charges négatives (n_e pour les électrons et n_{ion-} pour les ions négatifs) est égale à la densité des ions positifs n_{ion+} . Typiquement, n_e est de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} dans un plasma de pulvérisation cathodique conventionnel :

$$n_e + n_{ion-} = n_{ion+} \quad (2.1)$$

Le degré d'ionisation α est donné par le rapport :

$$\alpha = \frac{n_{ion-} + n_{ion+}}{n_{ion-} + n_{ion+} + n_n} \quad (2.2)$$

où n représente la densité des neutres. En pratique, dans le plasma de dépôt, la densité des ions négatifs est souvent négligeable devant la densité des ions positifs qui est elle-même petite devant la densité des neutres. Ainsi l'Équation 2.1 et l'Équation 2.2 deviennent :

$$n_e \approx n_{ion+} \quad (2.3)$$

et

$$\alpha = \frac{n_{ion+}}{n_{ion+} + n_n} \quad (2.4)$$

Typiquement, un plasma est dit faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$. Le premier cas est celui des plasma froids, utilisés dans la pulvérisation cathodique conventionnel. Dans ces plasmas, quelques ions et électrons se déplacent sous l'effet du champ électrique au milieu de particules neutres majoritaires. Ces collisions binaires, entre un électron (ou un ion) et une particule neutre déterminent la dynamique des particules ionisées et ce sont ces différentes espèces présents dans la plasma le maintien de la décharge. D'un autre côté, d'un point de vue cinétique, ce type de plasma relève de l'équation cinétique de Boltzmann.

2.2.1.2. La température électronique

A l'exception de rares cas, les plasmas ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique, cet effet répond au principe de la non équipartition de l'énergie entre les différents états énergétiques d'une molécule : vibration, rotation, translation et état électronique. C'est pourquoi, il n'est pas approprié de parler de température. Pourtant cette notion est encore utilisée pour décrire les fonctions de distribution de chaque classe de particules si chacune d'entre elles est plus ou moins en équilibre statistique.

Une température électronique T_e , une température des ions T_i et une température du gaz (des neutres stables) peuvent donc être définis. Ces températures, lesquelles sont associées à chaque espèce, sont définies à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules de cette espèce. Par exemple, pour les électrons, la température T_e est définie à partir de la relation :

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 = \frac{3}{2}k_B T_e \quad (2.5)$$

où k_B , m_e , et v_e désignent respectivement la constante de Boltzmann, la masse et la vitesse de l'électron.

Dans le cas des plasmas utilisés en pulvérisation cathodique, où des électrons secondaires sont émis par la cathode et accélérés dans la gaine ; il y a au moins deux populations d'électrons : les électrons rapides minoritaires et les électrons lents majoritaires. Les électrons rapides sont à l'origine de l'essentiel des processus physico-chimiques de la décharge : l'ionisation et l'excitation électronique des espèces, et la dissociation des molécules. Pour sa part, les électrons lents majoritaires proviennent de l'ionisation des atomes et molécules par les électrons rapides.

2.2.1.3. La longueur de Debye

Comme il a été défini précédemment, la neutralité électrique du plasma est une propriété purement macroscopique, puisque toute charge est entourée d'un certain nombre de charges de signe opposé. Cette neutralité n'existe qu'à une échelle de distance supérieure à la longueur de Debye (λ_D) et est définie par la relation :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{n_e q^2}} \quad (2.6)$$

où ε_0 est la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, T_e et n_e respectivement la température et la densité des électrons, q la charge de l'électron. Si n_e est exprimé en cm^{-3} , λ_D en cm est donnée par les formules pratiques :

$$\lambda_D = 6,9 \sqrt{\frac{T_e(K)}{n_e}} = 743 \sqrt{\frac{T_e(\text{eV})}{n_e}} \quad (2.7)$$

La longueur de Debye définit donc la distance caractéristique à partir de laquelle la neutralité électrique globale du plasma est effective, elle correspond physiquement à un compromis entre l'agitation thermique provoquée par un potentiel de perturbation instantanée, qui tend à produire un écart à la neutralité du plasma, et la densité des particules chargées qui au contraire impose la neutralité par l'intermédiaire des forces électrostatiques. Ceci signifie que le plasma ne peut être obtenu que si les dimensions de l'enceinte sont supérieures à la longueur de Debye.

2.2.2. La décharge plasma de la pulvérisation cathodique

2.2.2.1. Caractéristiques de la décharge

Un plasma est défini électriquement par une caractéristique courant-tension, dont l'allure est représentée dans la Figure 2.1.

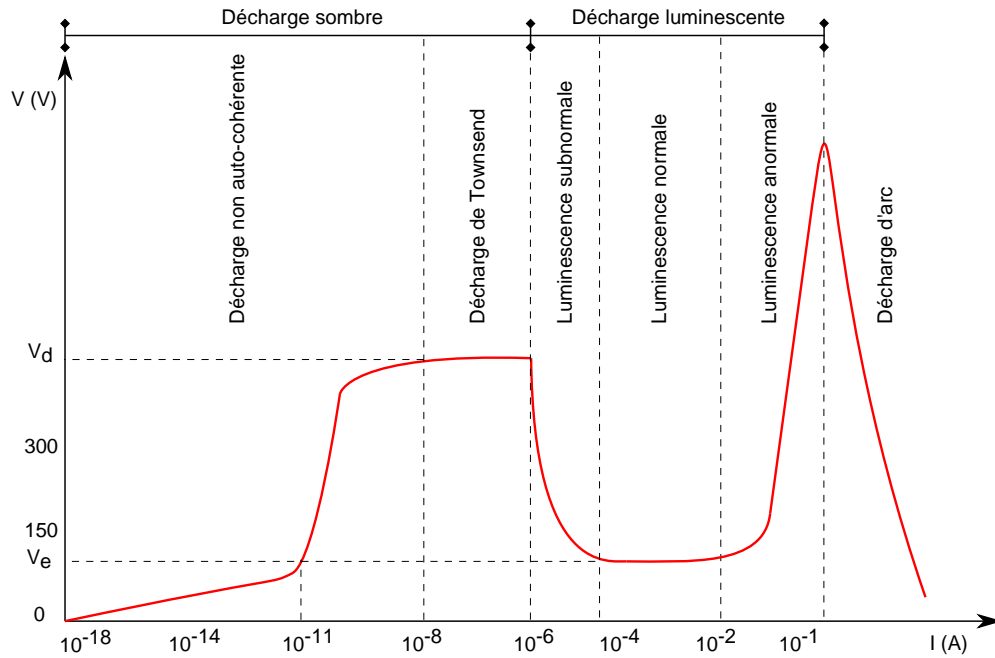


Figure 2.1.: Caractéristique courant-tension des décharges électriques. V_e et V_d sont respectivement le potentiel d'entretien et le potentiel disruptif.

Aux faibles courants, la décharge n'est pas autonome, donc elle ne peut s'entretenir d'elle-même. Le courant observé est dû à des causes extérieures telles que l'effet photoélectrique ou encore la photoémission de la cathode. La décharge est dite sombre en raison de très faibles taux d'ionisation et d'excitation des atomes. D'un autre côté, si la différence de potentiel entre les électrodes est suffisante, les électrons vont

pouvoir créer des paires ion-électron. Lorsque leur énergie cinétique dépasse l'énergie d'ionisation des neutres, ils engendrent alors des collisions ionisantes et par conséquent créent des électrons supplémentaires. C'est l'effet d'avalanche électronique. Ce processus d'avalanche a pour conséquence d'augmenter fortement le courant de décharge. Ceci correspond à la décharge Townsend, zone où la distribution de courant est homogène.

Par contre, lorsque le courant augmente, la tension entre les électrodes chute et la décharge devient luminescente sur les bords de la cathode, à cause de la désexcitation des atomes de gaz et de la neutralisation des ions. Si le courant croît jusqu'au point où la décharge devient luminescente sur toute la surface de la cathode, la tension entre les électrodes augmente et la décharge devient anormale. C'est ce mode anormal le domaine de travail de la pulvérisation cathodique. Celui-ci se distingue des autres régimes par trois propriétés : par l'existence d'une zone de charge d'espace et une non-uniformité du champ électrique axial, par une luminosité visible à l'œil nu et par une hétérogénéité dans la décharge liée à la présence de plusieurs zones ayant des caractéristiques physiques très distinctes (champ électrique, densités d'électrons et d'ions). En particulier, il existe deux zones indispensables pour le maintien de la décharge. Une zone de charge d'espace positive appelée gaine cathodique et une zone à gradient de charges positives qui porte le nom de pré-gaine ou lumière négative (Figure 2.2). La pré-gaine est la zone la plus lumineuse et la plus importante de la décharge plasma.

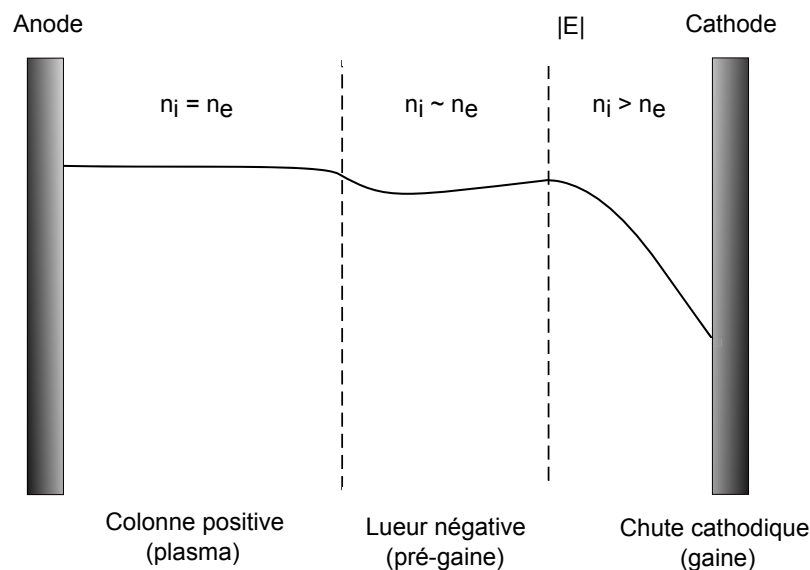


Figure 2.2.: Description qualitative de la gaine et de la pré-gaine dans un plasma, n_i et n_e étant les densités respectives des ions et des électrons.

La répartition du champ électrique diffère dans chacune de ces zones. Les électrons sont attirés vers l'anode alors que les particules chargées positivement le sont par la cathode. Dans la gaine cathodique, appelée aussi chute cathodique, le potentiel décroît linéairement. Les électrons accélérés dans le champ électrique vont ioniser ou exciter les neutres de la décharge. Ces particules excitées émettent de la lumière en se désexcitant, d'où le nom de lueur négative. Les densités d'espèces chargées positivement et celles chargées négativement sont alors égales, comme la charge d'espace tend vers zéro, les électrons sont ralentis et le champ devient quasi nul. Dans la colonne positive (plasma), le champ électrique va augmenter suffisamment pour accélérer de nouveau les électrons qui avaient été ralentis dans la zone de lueur négative.

2.2.2.2. La décharge radiofréquence (RF)

Une méthode classique pour réaliser une décharge luminescente consiste à appliquer une tension continue entre deux électrodes au contact d'un gaz. Cette décharge en courant continu fonctionne très bien pour la pulvérisation cathodique des cibles métalliques, ou plus généralement conductrices. Dans ce cas, la cible est positionnée sur la cathode qui du fait de sa polarisation négative est le siège d'un fort bombardement ionique. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas pour les cibles isolantes. En effet, ce type de cible, ne peut pas évacuer les charges qui s'accumulent à sa surface, ainsi, progressivement elle se charge positivement sous l'action du bombardement ionique et ne peut plus jouer son rôle. Pour contourner ce problème, et pouvoir pulvériser les cibles isolantes, une puissance alternative de radiofréquence peut être utilisée. Pour cette méthode, un générateur RF est couplé capacitivement à une électrode par un adaptateur d'impédance qui s'adapte manuellement ou automatiquement afin de coupler le maximum de puissance RF au plasma. L'idée est alors de minimiser la puissance réfléchie lorsque les conditions expérimentales et du plasma changent.

Normalement, la fréquence choisie lors de la pulvérisation cathodique en RF est de 13,56 MHz, car elle se situe au dessus de la fréquence de coupure des ions mais en dessous de celle des électrons. Ainsi, les ions ne seront pas sensibles à la variation de potentiel de la cathode et ne subiront qu'un potentiel moyen ; alors que les électrons suivront toutes les oscillations. De plus, lors de l'alternance négative du potentiel de la cathode, les ions sont attirés, ce qui permet la pulvérisation de la cible mais conduit également à une accumulation de charge positive à sa surface. Cependant, grâce à l'alternance positive du potentiel qui attire les électrons, cette accumulation de charge s'annule à la fin d'une période.

Dans le cas d'une cathode alimentée en radiofréquence, un temps équivalent en alternance positive et négative conduit à une perte beaucoup plus grande d'électrons que d'ions, ce qui est une source de perte d'électrons trop grande pour le maintien de la décharge. Pour éviter cela, une polarisation moyenne et négative, appelée tension d'autopolarisation, apparaît sur la cathode. Comme le montre la Figure 2.3,

cette tension réduit le temps de l'alternance positive, attirant les électrons, au profit de l'alternance négative, attirant les ions. Ainsi, les flux d'ions et d'électrons sont égaux à nouveau.

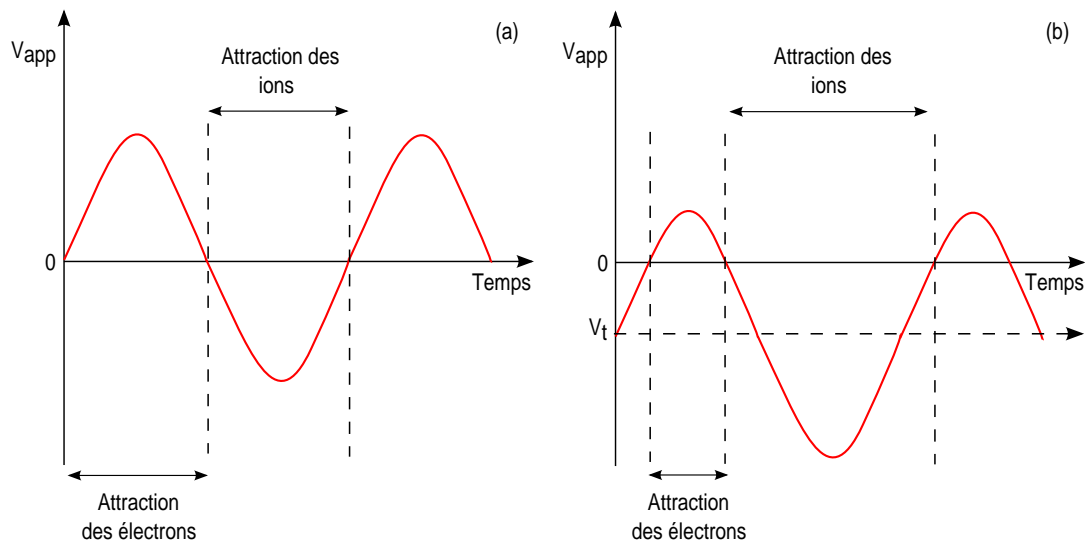


Figure 2.3.: (a) Potentiel radiofréquence appliqué sur la cible et (b) apparition d'un potentiel d'autopolarisation.

2.2.2.3. L'effet magnétron

Un perfectionnement du dispositif plasma établi entre deux électrodes consiste à superposer un champ magnétique au champ électrique. Cet effet est obtenu en plaçant un ou plusieurs aimants permanents au voisinage de la cathode. Ces aimants permettent de piéger les électrons, afin d'augmenter leur densité, et par conséquent, le taux d'ionisation du gaz et la vitesse de dépôt.

En effet, deux aimants permanents de polarité inverse, situés derrière la cible, créent un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire au champ électrique \vec{E} . Ce champ magnétique confine les électrons au voisinage de la cible qui ont alors des trajectoires de type cycloïde autour des lignes de champ (Figure 2.4). Ainsi, un électron qui entre dans la zone magnétique, peut être indéfiniment piégé s'il ne subit aucune collision avec les autres espèces du plasma. Les collisions sont le seul mécanisme qui permet aux électrons de diffuser à travers les lignes de champ magnétique.

En outre, l'augmentation de l'efficacité d'ionisation induite par l'utilisation d'un champ magnétique permet de maintenir la décharge lumineuse à des pressions beaucoup plus basses que sans champ magnétique.

Ce dispositif magnétron permet d'augmenter la pulvérisation de la cible et ainsi la vitesse de dépôt des films, mais son inconvénient est que cet effet est localisé. Après

un certain temps, des sillons reflétant les zones davantage pulvérisées apparaissent. Cette érosion non uniforme de la cible, quand elle devient trop importante conduit à une dérive du fonctionnement du procédé. La cible doit alors être changée, ce qui limite la durée de son utilisation.

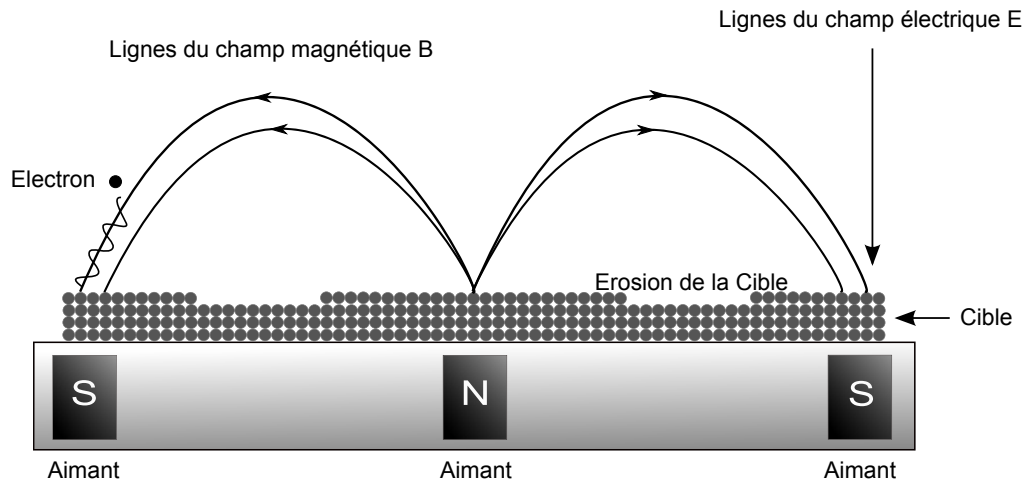


Figure 2.4.: Illustration de l'effet magnétron et des lignes de champ magnétique.

2.2.3. L'interaction ion-matière au niveau de la cible

Dans un plasma de pulvérisation cathodique magnétron, les ions créés ont une agitation thermique de quelques eV. Néanmoins, lorsqu'ils pénètrent dans la gaine cathodique, ils sont accélérés à des énergies de l'ordre d'une centaine de eV. En conséquence, ils arrivent sur la cible avec une énergie suffisante pour interagir non seulement avec la surface du matériau, mais aussi avec son volume et engendrer ainsi un grand nombre d'interactions secondaires. La Figure 2.5 schématise ces différents mécanismes d'interaction ion-cible.

A faible ou moyenne énergie, les interactions sont situées en surface et restent localisées. Les ions peuvent donc induire des réarrangements, des lacunes, des atomes interstitiels et des défauts dans la structure de la cible. Le transfert d'énergie aux atomes de la cible peut aussi conduire à l'émission de photons ou d'électrons secondaires, qui participeront au maintien de la décharge.

A une énergie plus forte, les ions induisent la rupture de liaison de composé, ou évidemment la pulvérisation d'atome de surface. De plus, au dessus d'une certaine énergie, dépendant à la fois de l'élément incident et de la nature de la cible, les ions peuvent s'implanter en dessous de la surface, produisant un défaut ponctuel ou

réagissant avec son environnement pour former un composé. Plus particulièrement, lorsque l'énergie des ions bombardant la cible est inférieure à 100 eV, la quantité d'énergie transférée est suffisante pour éjecter les atomes de la cible mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Ce mécanisme est appelé le régime de collision simple (Figure 2.5a).

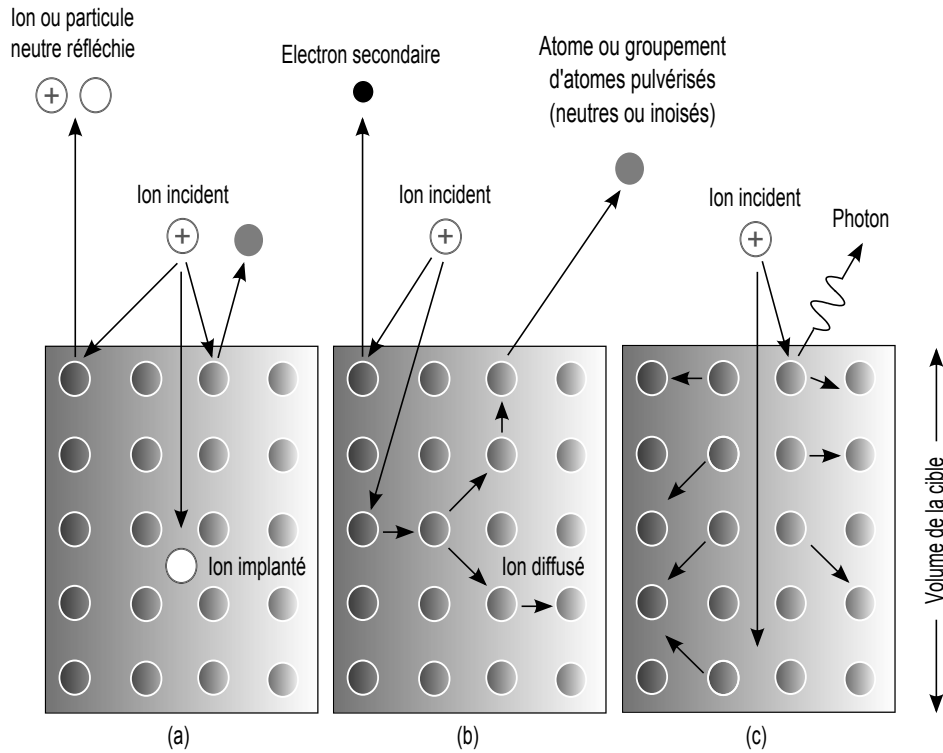


Figure 2.5.: Représentation schématique de l'interaction ion-cible et des mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple, (b) régime de cascade collisionnelle et (c) régime de porosité thermique.

Enfin, à haute énergie d'ion incident (de 100 à 1000 eV), les phénomènes deviennent moins localisés puisque le déplacement d'un atome induit par un premier choc peut conduire au déplacement successif de plusieurs autres atomes. C'est le régime de cascade collisionnelle (Figure 2.5b). Pour des énergies supérieures à 1 keV, cette zone modifiée s'agrandit encore ce qui provoque une forte élévation de la température locale. C'est le régime de porosité thermique (Figure 2.5c).

2.2.3.1. Le Rendement de pulvérisation

En pulvérisation cathodique, le rendement ou efficacité de pulvérisation $S(E)$ est définie comme le nombre moyen de particules éjectées de la surface du solide par

l'impact d'un ion primaire. Notamment, pour une incidence normale et pour des énergies E inférieurs à 1 keV, Sigmund obtient la formule suivante [58, 59].

$$S(E) = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{\gamma E}{U_o} \quad (2.8)$$

où α est une fonction tabulée par Sigmund du rapport des masses, U_o est l'énergie de liaison ou de sublimation et γ est la fraction d'énergie transférée dans une collision binaire. Cette dernière est définie par :

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.9)$$

où M_1 et M_2 sont les masses atomiques des particules en interaction.

D'un autre côté, Maisel [60] a décrit en 1966 qu'il existe cinq zones de rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions argons incidents. La Figure 2.6 montre un exemple de ces cinq zones pour le cuivre.

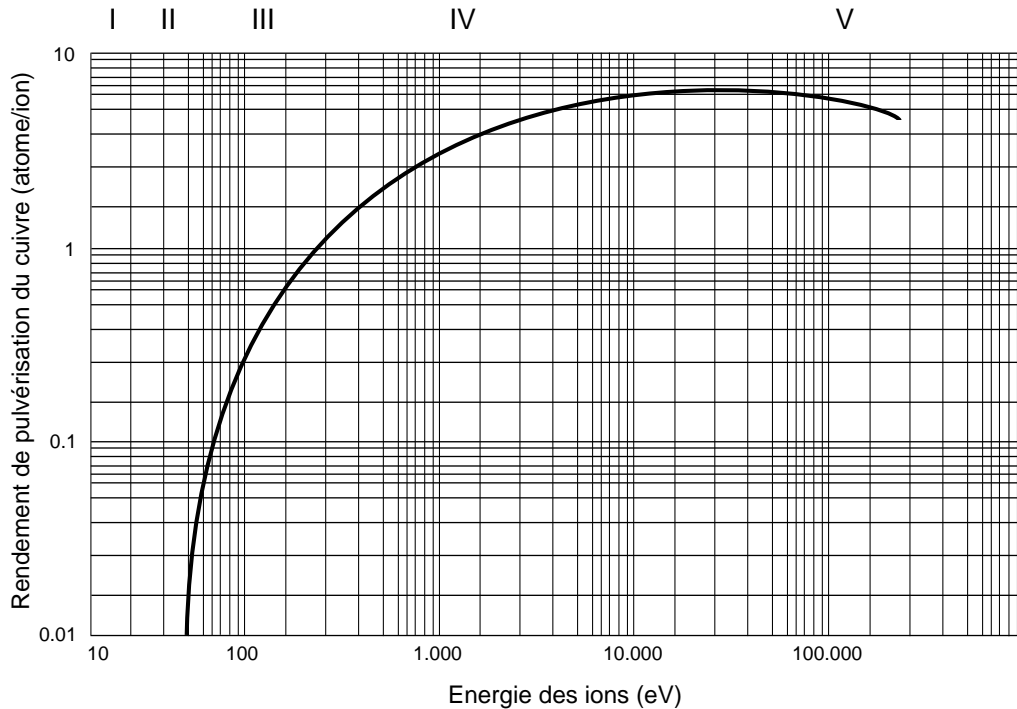


Figure 2.6.: Variations du coefficient de pulvérisation de cuivre en fonction de l'énergie des ions d'argon incidents (modifié à partir de [60]).

Dans la première zone (Zone I), l'énergie de l'ion incident est trop faible pour que la pulvérisation puisse avoir lieu. Il n'existe pas un vrai seuil de pulvérisation, mais plutôt une énergie en dessous de laquelle les appareils de mesure ne peuvent plus détecter des espèces pulvérisées en très faibles quantités. Cependant, pour simplifier les calculs, une énergie seuil fictive, correspondant à 10^{-5} atomes pulvérisés par ion incident, est généralement introduite.

Dans la zone II, la pulvérisation devient possible. L'ion incident a suffisamment d'énergie pour briser les liaisons des atomes de surface de la cible. La quantité d'espèces éjectées augmente alors fortement avec l'énergie incidente. Puis, dans la zone III, le rendement augmente linéairement avec l'énergie incidente. Les quantités éjectées sont maintenant suffisantes pour pouvoir réaliser des dépôts.

Particulièrement, dans la quatrième zone (Zone IV), le rendement est supérieur à 1, ce qui signifie qu'il y a plus d'espèces éjectées que d'ions incidents. A ces hautes énergies, l'ion incident pénètre profondément dans la cible, produisant des cascades collisionnelles et modifiant ainsi la position d'un grand nombre d'atomes.

Finalement, dans la zone V, le coefficient de pulvérisation passe par un maximum, où la profondeur de pénétration de l'ion est si grande, qu'il induit des déplacements d'atomes qui ne peuvent ressortir de la cible.

De façon générale, le rendement de pulvérisation dépend de la nature de la cible, de type d'ions incidents et de leurs énergies. Il varie aussi en fonction de divers autres paramètres tels que l'orientation de la trajectoire de l'ion incident par rapport à la cible, l'orientation cristalline du solide bombardé, et la température.

Concernant l'influence de la nature des ions incidents, la dépendance en masse est de la forme présentée en l'Équation 2.9. Ainsi, le rendement de pulvérisation sera d'autant plus important que les particules incidentes et le matériau pulvérisé auront des masses proches. Ce phénomène explique pourquoi les différents gaz d'un mélange plasmagène présenteront différents rendements de pulvérisation pour une cible donnée. D'autre part, une cible composée de plusieurs éléments présentera aussi pour chacun de ces éléments un rendement de pulvérisation différent.

2.2.3.2. Nature et distribution des espèces pulvérisées

Aux énergies employées lors de la pulvérisation cathodique classique, les particules éjectées sont pour la plus grande part des atomes dans leur état fondamental (80 à 95 %) mais aussi des agrégats (5-20 %), des atomes excités (<1 %), des ions (<1 %) et des électrons permettant l'entretien de la décharge. La dispersion en énergie des particules pulvérisées ainsi que leur distribution angulaire dépendent de la même façon que le rendement de pulvérisation, de nombreux paramètres, dont les plus importants restent la nature de la cible et de l'élément incident ainsi que l'énergie de ce dernier.

Un schéma typique de la distribution en énergie des atomes pulvérisés $N(E)$ est présenté dans la Figure 2.7. Cela montre qu'après avoir atteint un maximum pour des

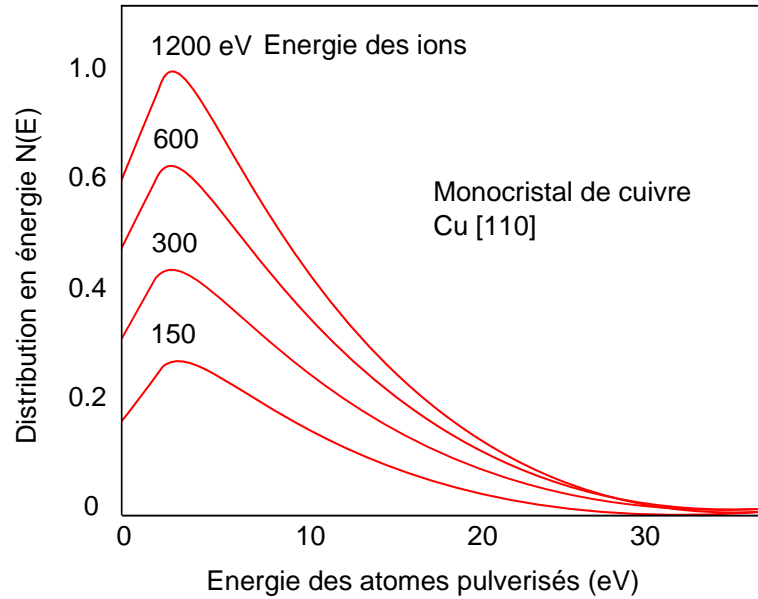


Figure 2.7.: Distribution en énergie des atomes pulvérisés de Cu à partir d'un cible de Cu bombardée par ions de Kr^+ à diverses énergies.

énergies de l'ordre de quelques eV, la distribution décroît fortement. Certains atomes peuvent donc être éjectés avec des énergies proches de celles des ions incidents.

De son côté, la distribution angulaire des espèces éjectées suit une loi de Lambert en cosinus. La distribution est en cosinus pour des énergies autour de 1 keV, en sous-cosinus pour des énergies inférieures et en sur-cosinus pour des énergies supérieures. Les résultats expérimentaux de Patterson *et al.* [?] en décrivant la distribution angulaire des particules pulvérisées sont schématisés dans la Figure 2.8.

La distribution angulaire des espèces dépend également de la profondeur dont elles proviennent. Plus l'atome éjecté provient d'une profondeur importante sous la surface et plus sa distribution angulaire sera piquée vers l'avant, en sur-cosinus. Comme il a été expliqué antérieurement, une cible à plusieurs éléments, de rendements de pulvérisation différents, s'enrichit en surface de l'élément le plus difficilement pulvérisé. Un gradient de composition apparaît alors dans l'épaisseur de la cible qui fera apparaître des distributions angulaires différentes suivant les éléments. Ainsi, l'élément de plus faible rendement de pulvérisation se retrouve davantage en surface et présente donc une distribution angulaire plus large que l'autre l'élément se trouvant en profondeur et étant donc éjecté davantage avec une incidence normale.

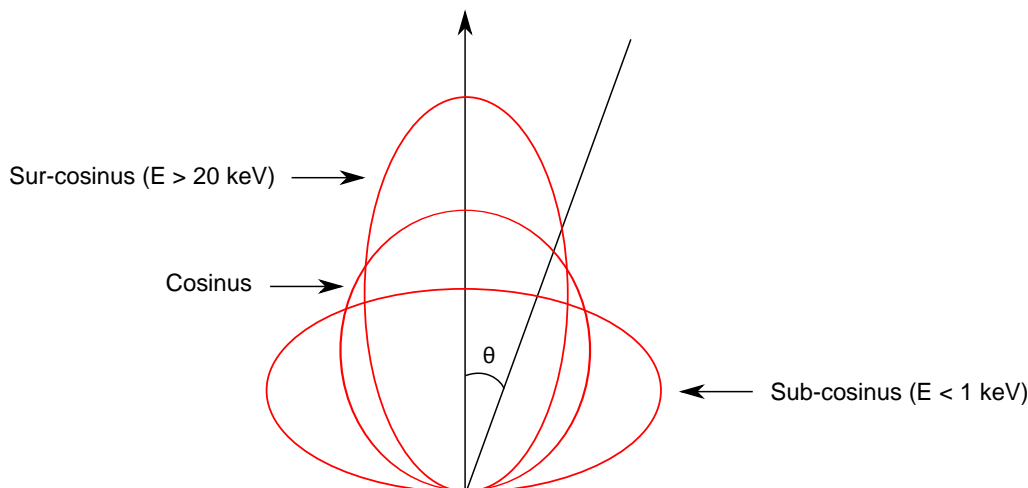


Figure 2.8.: Distribution angulaire des espèces pulvérisées par un bombardement ionique à différentes énergies.

2.3. La pulvérisation cathodique réactive

Essentiellement, un procédé de pulvérisation cathodique réactive consiste à introduire sous forme gazeuse certain élément de la couche à déposer. En contrôlant le débit injecté de ce gaz, dit réactif, il est possible de piloter la teneur en cet élément dans le film. Le dioxygène et l'azote sont normalement le gaz les plus utilisés pour ce type de procédé ; mais des nombreux autres gaz peuvent aussi être étudiés, comme le H_2Se dans le cas du CIGS.

L'approche réactive permet d'agir sur des nombreux paramètres. Par exemple, après avoir fixé la nature de la cible, et des gaz réactifs, il est possible d'intervenir sur les puissances surfaciques, la pression et la composition du mélange réactif. Ceci fournit la possibilité d'élaborer des dépôts très variés.

En contrepartie, pour ce type de procédé se pose le problème de la contamination de la cible. En effet, s'il y a un excès du gaz réactif, il y aura aussi une réaction de ce gaz pour former un composé à sa surface. La présence de ce composé modifie la décharge et entraîne d'importantes changements des caractéristiques du procédé de pulvérisation comme l'intensité lumineuse de la décharge et la tension de la cathode. Bien évidemment, ceci influence la nature et les propriétés des dépôts.

2.3.1. Empoisonnement et phénomène d'hystérésis

Lorsque des espèces réactives sont introduites dans un réacteur de pulvérisation, il se produit un phénomène d'hystérésis caractéristique de l'approche réactive. Ce

phénomène indésirable résulte de la contribution de plusieurs paramètres physiques qui vont affecter l'état superficielle de la cible et les parois du réacteur. L'effet d'un de ces paramètres physiques peut être compensé par l'effet d'un autre. Il se crée alors un équilibre dynamique qui selon les conditions expérimentales peut faire basculer le système cathode-plasma-parois entre deux états physiques différents. Ainsi, la pulvérisation réactive peut être vue comme un procédé non-linéaire qui crée des effets d'hystérésis.

Plus précisément, quand un composé stœchiométrique (oxyde, nitrure, carbure, séléniure, etc.) est formé à la surface d'une cible métallique, elle est polluée. Ceci conduit à d'importantes modifications des caractéristiques de la décharge, car la pulvérisation passe d'un mode simple (cible pure) ou régime de pulvérisation élémentaire (RPE) à celui d'un composé stœchiométrique ou régime de pulvérisation de composé (RPC). Lorsque ce changement est effectué, une domaine instable est observé, lequel se manifeste par une évolution non linéaire du système. Ainsi, il apparaît une boucle d'hystérésis pour certains paramètres ou certaines caractéristiques de la décharge quand le débit du gaz réactif augmente puis diminue. Un exemple de la formation de la zone d'instabilité lors du suivi de la variation de la pression, est illustré dans la Figure 2.9.

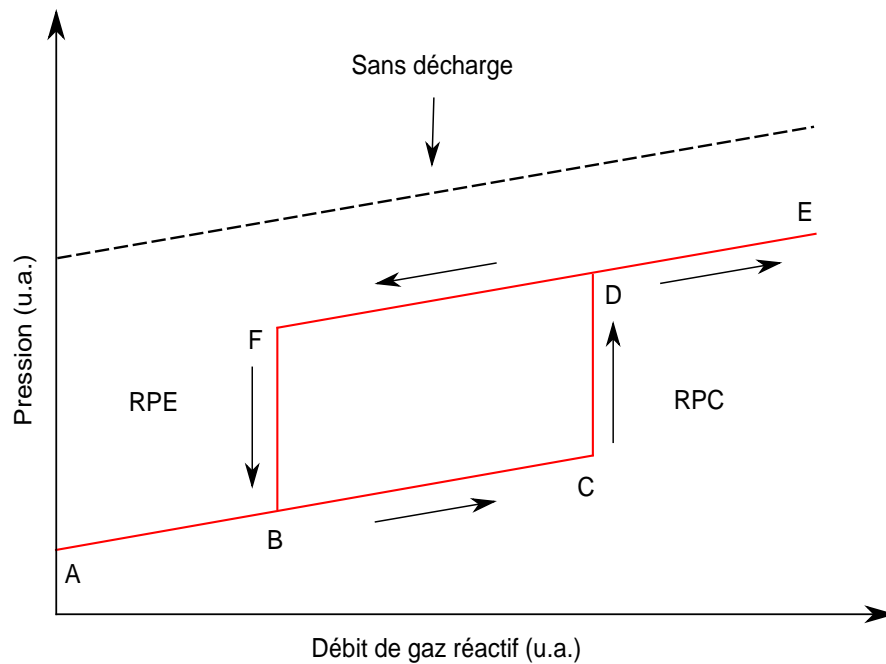


Figure 2.9.: Représentation schématique de l'évolution de la pression en fonction du débit du gaz réactif.

Le cycle d'hystérésis représente deux états stables du système avec des transitions très rapides entre les deux modes. Dans la première phase, lorsque le débit de gaz

réactif introduit augmente, la cible restée pure, car le gaz réactif réagit uniquement dans la phase gazeuse, sur les substrats et les parois. La fraction excédentaire du gaz est éventuellement évacuée par le groupe de pompage ; ainsi, la pression totale reste quasiment constante. C'est le régime de pulvérisation élémentaire. En revanche, pour des débits de gaz réactif supérieurs à un débit critique (point C dans la Figure 2.9), les espèces réactives réagissent très rapidement avec la cible pour former un composé superficiel stable. Ce régime de pulvérisation du composé, se traduit par une brusque augmentation de la pression. Particulièrement, à cette valeur critique de flux, le système subit une transition et la vitesse de dépôt décroît drastiquement. A des pressions voisines de la valeur critique, la réduction du débit de gaz réactif ne conduit pas immédiatement au retour vers le (RPE). Ceci est dû au fait que la cible est encore entièrement polluée et le taux de pulvérisation est très faible. Il est nécessaire alors de retourner vers les très faibles débits pour atteindre ce mode.

2.3.2. Origine de la pollution à la surface de la cible

2.3.2.1. Les phénomènes de chimisorption et de piégeage

Au cours du processus de pulvérisation réactive, des particules de gaz réactif sont consommées par les vapeurs du matériau pulvérisé. Ce phénomène appelé piégeage ou effet «getter» est généralement décrit par la chimisorption du gaz réactif sur le matériau déposé, sur le substrat et les parois de l'enceinte. Cette réaction a lieu en surface de la cible, où elle se retrouve en compétition avec la pulvérisation de celle-ci. Cependant, au-delà d'un certain débit de gaz réactif introduit, la chimisorption peut devenir prépondérante [61]. La formation en surface de la cible d'un composé de rendement de pulvérisation plus faible diminue l'érosion de celle-ci, ce qui favorise d'autant la chimisorption. Par effet d'avalanche, la formation de ce composé engendre donc de grandes modifications dans le fonctionnement du procédé le faisant passer en mode (RPC).

2.3.2.2. Les phénomènes d'implantation

Depla *et al.* [62, 63, 64] considèrent que le phénomène décrit dans le paragraphe précédent n'est pas le seul à l'origine de l'hystérésis observée dans certains cas. Ils proposent alors de tenir aussi compte du phénomène d'implantation des ions réactifs. Ils rappellent que lors de la pulvérisation de la cible, des ions sont en permanence implantés quelques nanomètres en dessous de la surface de la cible. Ces derniers se retrouvent à la surface à une vitesse qui dépend de la vitesse de pulvérisation de cette cible. En plasma d'argon pur, les espèces implantées ne peuvent être que des ions argon. Mais en pulvérisation réactive, des espèces provenant du gaz réactif peuvent également s'implanter et réagir avec le matériau de la cible pour former un composé quelques nanomètres en dessous de la surface, comme Lifshitz *et al.* l'ont montré. Lors de l'érosion de la cible, l'apparition en surface de tel composé

présentant des liaisons plus difficiles à rompre réduit l'efficacité de sa pulvérisation. La vitesse d'érosion de la cible diminue donc laissant davantage de temps pour l'implantation d'ions réactifs. A nouveau, un effet d'avalanche s'enclenche et conduit à la formation d'un composé en surface de la cible et au passage du procédé d'un mode de fonctionnement à un autre.

Dernièrement, Snyders *et al.* [65] ont montré que ces deux phénomènes (chimisorption et implantation) coexistaient dans la plupart des systèmes, mais que la réactivité du gaz avec le matériau de la cible étudiée expliquait la prépondérance de la chimisorption ou de l'implantation dans le phénomène d'avalanche.

2.3.3. Modèles numériques du procédé de pulvérisation réactive

J. Heller [66] a été le premier à avoir proposé un modèle numérique lié à la pulvérisation cathodique réactive. Dans ce modèle, l'auteur a considéré que la formation de l'épaisseur de la couche polluante à la surface de la cathode, résulte d'un équilibre entre la vitesse de pulvérisation et la vitesse d'empoisonnement de la cible. Cependant, ce modèle repose sur l'hypothèse que ces deux vitesses sont indépendantes, ce qui n'est généralement pas le cas. Garantchev *et al.* [67] ont introduit alors la notion du taux de recouvrement partiel, pour essayer de résoudre le problème du modèle précédent. Les auteurs de ce modèle, ont postulé que ce taux de recouvrement partiel dépendait à la fois du débit de gaz et de la puissance de pulvérisation. Néanmoins, il en résulte une dépendance très complexe, car le coefficient de collage du gaz réactif varie rapidement en fonction du taux de recouvrement.

A présent, le modèle de référence est celui développé en 1987 par Berg *et al.* [68, 69]. Ce modèle est basé sur la consommation de gaz réactif par l'empoisonnement de la cible par effet getter sur les parois de l'enceinte et le substrat, et par le groupe de pompage. Ainsi, Berg *et al.* parviennent à modéliser l'effet d'hystérésis qui résulte d'un système de 8 équations couplées entre elles [69].

Cependant, les modèles numériques cités ci-dessus ne tiennent pas compte de l'influence du plasma et des autres réactions qui y ont lieu. Par conséquent, de nombreux affinements du modèle de Berg *et al.* sont apparus. Notamment, Depla *et al.* [70] ont proposé un modèle intégrant le phénomène d'empoisonnement de la cible par implantation ionique sous sa surface; et Trennepohl *et al.* [71] ont développé un modèle qui résout l'équation de Boltzmann pour les électrons dans la zone magnétique de la décharge, ainsi que les équations cinétiques pour les états énergétiques de l'argon et de l'oxygène.

2.4. Nucléation et croissance d'une couche mince

Lorsque les espèces traversent l'espace interélectrode pour arriver à la surface du substrat, elles peuvent être rétrodiffusées ou être physisorbées. Les espèces physi-

sorbées appelées aussi adatoms, sont capables de se déplacer sur toute la surface, grâce à leur énergie cinétique et suivant la force et la nature des interactions qu'elles rencontrent. Ainsi, quand un adatome rencontre et interagit avec un autre adatome, ils peuvent constituer un cluster. Ces clusters peuvent former par exemple des îlots, lesquels sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Cependant, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développeront dimensionnellement pour atteindre une certaine taille et deviendront thermodynamiquement stables (Figure 2.10).

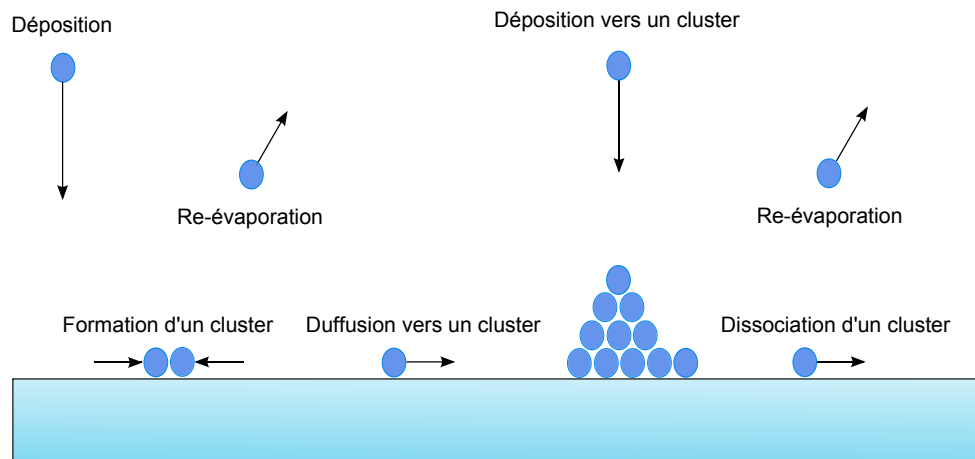


Figure 2.10.: Processus élémentaires au début de la nucléation et croissance.

2.4.1. Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance

2.4.1.1. Nucléation et croissance en trois dimensions

Le mode de croissance dit de Volmer-Weber ou tridimensionnel se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Les adatoms créent alors des clusters distincts sur la surface du substrat, puis, avec l'arrivée d'autres adatoms, les clusters forment des îlots. Ces îlots s'agglomèrent les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. Finalement, les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux qui sont par la suite remplis par nucléation secondaire. La couche atteint alors son épaisseur finale par croissance des îlots dans la direction perpendiculaire au substrat. Les îlots deviennent les grains du film. La taille de grains est donc comparable à la valeur de l'épaisseur finale du dépôt. La croissance tridimensionnelle concerne en générale le cas des matériaux de dépôt bien différents de celui du substrat.


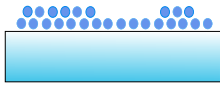
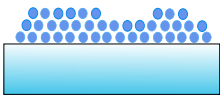

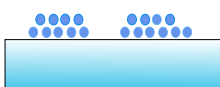
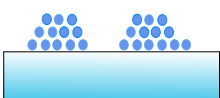


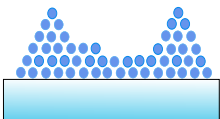
Recouvrement Mode de croissance	$T < 1$	$1 < T < 2$	$T > 2$
Franck-van der Merwe (deux dimensions)			
Volmer - Weber (trois dimensions)			
Stranski - Krastanov (mixte)			

Figure 2.11.: Représentation schématique des trois modes de croissance. T est le recouvrement atomique du substrat en monocouches atomiques.

2.4.1.2. Nucléation et croissance en deux dimensions

Le mode de croissance bidimensionnel ou mode Franck-van der Merwe est favorisé quand les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des adatoms est très élevée et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance. En d'autres termes, la croissance des clusters et leur coalescence en îlot sont similaires à la nucléation en trois dimensions, mais l'épaisseur des clusters et des îlots ne dépasse pas celle d'un atome. Ainsi, après la formation d'une couche monoatomique, commence la croissance de la deuxième couche atomique. Ce type de croissance est impliquée dans la croissance homoépitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

2.4.1.3. Nucléation et croissance de Stranski-Krastanov

La nucléation et la croissance de Stranski-Krastanov (S-K) est une combinaison des deux modes précédentes. Lors des premiers stades de croissance, la croissance est bidimensionnelle, et devient tridimensionnelle au-delà d'une ou plusieurs monocouches atomiques. Ce mécanisme est typique d'un système métal/métal et de dépôts effectués à basse température, quand la mobilité des adatoms est réduite. Pour ce type de croissance, la première couche monoatomique est modifiée soit par la réaction chimique avec le substrat (si les matériaux réagissent entre eux), soit par contraintes

mécaniques. Le flux d'espèces arrivant par la suite sur le substrat rencontre une surface différente, et la croissance à un caractère tridimensionnel. Un exemple de croissance S-K est le dépôt de Cu sur Mo (100).

Ces différents modes de croissance sont illustrés sur la Figure 2.11.

2.4.2. Mécanismes à l'échelle macroscopique : modèles des zones de structure

Une première description de la morphologie des couches minces obtenues à partir d'un procédé de pulvérisation cathodique a été proposée par Movchan et Demchisin, puis améliorée par Thornton [72]. Le modèle présenté par Thornton repose sur des observations effectuées à l'origine sur des couches métalliques, et montre les divers microstructures existant dans ce type de couches, en fonction de la pression et de la température de dépôt. Toutefois, le diagramme de Thornton est également applicable pour d'autres type des matériaux et des procédés de dépôt sous vide. Il permet dans de nombreux cas une compréhension qualitative, en termes énergétiques, des morphologies des couches minces polycristallines obtenues.

Dans le modèle de Thornton, un diagramme de zones micro-structurales est défini en fonction du rapport de températures T/T_m (T étant la température de dépôt et T_m la température de fusion du matériau déposé), et de la pression partielle d'argon pendant la pulvérisation cathodique. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique, sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, d'une part l'énergie des atomes qui arrivent sur la couche en croissance, et d'autre part leur directivité. De cette façon, les zones micro-structurales schématisées dans la Figure 2.12 présentent les caractéristiques suivantes :

La **zone 1** qui se trouve à des températures de substrat très faibles par rapport à T_m ($T/T_m < 0,3$, en fonction de la pression partielle d'argon). Les grains ont donc une forme de colonnes, séparées par des vides inter-colonnaires assez larges. Le mécanisme de croissance de cette zone est déterminé par la faible mobilité des adatoms sur la surface. Les grains croissent dans la direction de la source de vapeurs et les adatoms ne diffusent pas dans des directions latérales. Aux limites latérales de colonnes se trouvent des espaces vides plutôt que d'autres cristaux. Les films qui cristallisent dans cette zone ont alors une faible résistance mécanique latérale et ils ne sont pas denses, bien que les colonnes individuelles aient une densité proche du matériau massif.

La **zone T** ou zone de transition ($0,1 < T/T_m < 0,5$, en fonction de la pression partielle d'argon), qui se caractérise par des grains en forme de fibres arrangés densément les uns à côté des autres. Les grains ont une surface libre plus fine que celle de la zone 1. Les espaces vides autour de ces grains disparaissent car les adatoms ont

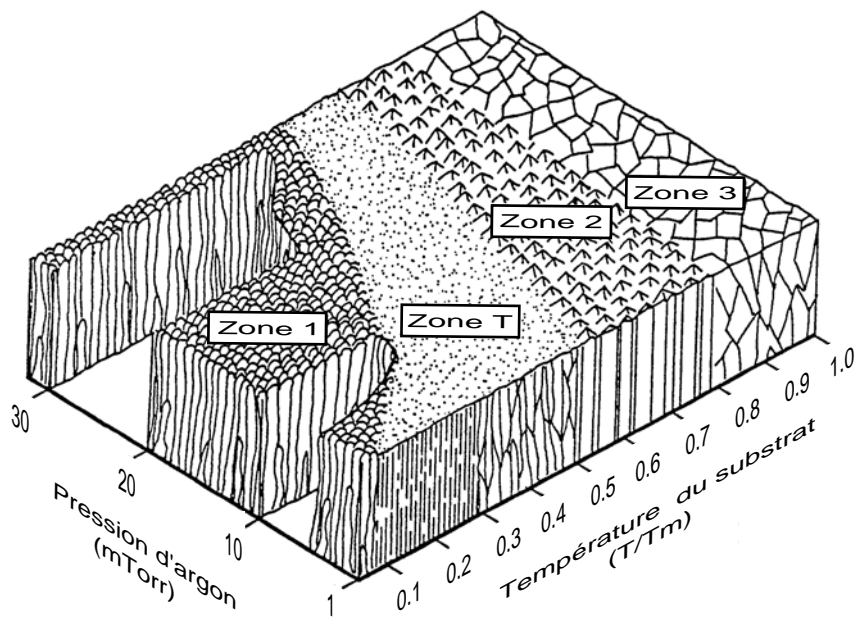


Figure 2.12.: Modèle de zones de structure proposé par Movchan et Demchisin et repris par Thornton. T étant la température de dépôt et T_m la température de fusion du matériau déposé (modifié à partir de [72]).

plus d'énergie thermique ou d'énergie transmise par bombardement pour se déplacer dans les directions latérales.

La **zone 2** se situe à des températures de substrat plus élevées ($0,5 < T/T_m < 0,75$). Celle-ci présente de grains en forme de colonnes accolées les unes aux autres. La surface des grains dans cette zone a une forme angulaire. Ces angles correspondent aux plans cristallins. Les adatoms possèdent alors une plus grande énergie cinétique et diffusent donc d'avantage sur la surface. Cette énergie devient prédominante et la microstructure des films n'est plus dépendante de la pression partielle du gaz de pulvérisation, comme dans les cas précédents.

La **zone 3** existe pour des températures de substrat proches de la température de fusion du matériau déposé ($T/T_m > 0,75$). Cette importante énergie du substrat permet la diffusion des adatoms en surface mais aussi la relaxation et la recristallisation du dépôt. Les films produits dans cette zone ont des grains équiaxiaux qui sont caractéristiques pour des matériaux massifs, traités à haute température. Dans cette zone, la surface des grains est plate.

D'un autre côté, de la même manière que Thornton a apporté des modifications au modèle initial, Messier *et al.* [73] ont rapporté une dépendance similaire à celle présentée auparavant, toujours en fonction de T/T_m , mais en remplaçant l'influence

de la pression par celle de la polarisation du substrat. Divers auteurs ont également développé des modèles similaires, prenant en considération l'épaisseur de dépôt, les impuretés dans le film ou l'évolution de texture des films. Cependant la diversité des matériaux et phénomènes mis en jeu ne permet pas de dresser un diagramme quantitatif pour l'ensemble des cas possibles. Ainsi, le modèle de Thornton peut être considéré aujourd'hui comme la base générale pour des études spécifiques de pulvérisation cathodique. Une étude basée sur le modèle de Thornton sera présentée dans la section 5.3.

2.5. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre les travaux de recherche et les procédés industriels développés autour de la pulvérisation cathodique réactive pour produire des absorbeurs de CIGS ont été présentés. Ceci a permis d'identifier les différentes problématiques rencontrées lors de ce procédé, ainsi que de connaître les performances photovoltaïques qui peuvent être atteintes avec celui-ci. Il a été établi que dans un procédé réactif conventionnel de CIGS, la dissociation/réaction de diséléniure d'hydrogène (H_2Se) avec le cuivre et l'indium génèrent une quantité importante de H_2 , et que de cette façon, une étape de pompage additionnelle est requise. De plus, il a été mentionné que le H_2Se est très toxique, d'où l'intérêt de travailler avec un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation qui utilise uniquement la vapeur de sélénium.

Dans un deuxième temps, pour bien comprendre les différents processus mis en jeu lors de ces approches, les généralités sur la pulvérisation cathodique ont été présentées, ainsi que sur la pulvérisation cathodique réactive et sur le procédé hybride. Les phénomènes d'empoisonnement et d'hystérésis liées à ces types de procédés ont été présentés. Il a été donc établi que lors d'un dépôt en condition réactive et/ou hybride, il se forme un composé stœchiométrique à la surface des cibles métalliques, qui entraîne d'importantes modifications de la phase plasma, car le système passe d'un régime de pulvérisation élémentaire, où la cible à un état pure, à celui d'un régime de pulvérisation de composé, où la cible est empoisonnée.

Finalement, les différents mécanismes de croissance et nucléation lors d'un dépôt sous vide ont été rappelés. Il a été ainsi établi qu'il existent trois modes de croissance, dépendant de la force de liaison entre les atomes. De plus, ils ont été présentés les différentes microstructures existant lors d'un dépôt de pulvérisation cathodique et donc les divers facteurs qui peuvent influencer la croissance et la structure d'une couche de CIGS. Il peut être cité notamment, la température de dépôt, la pression de travail et les puissances de pulvérisation.

3. Présentation du dispositif expérimental et des sources de matière

Introduction

Dans les chapitres précédents il a été décrit que l'objectif de cette étude est de développer un procédé alternatif pour fabriquer des absorbeurs de CIGS. Le principe de la technique de la pulvérisation cathodique réactive, ainsi que les différentes problématiques rencontrées lors de ce procédé ont été détaillés. Il a été ainsi démontré l'avantage d'utiliser directement la vapeur de sélénium comme espèce réactive, et donc les possibilités d'utiliser un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention des couches.

Ainsi, dans ce troisième chapitre il sera présenté le réacteur de dépôt développé. Une description détaillée de la chambre de dépôt, où ont lieu les décharges plasma et les différentes réactions sera réalisée. De la même façon, les sources de matière employées, ainsi que les substrats utilisés pour la réalisation de cette étude seront présentées. Finalement, ils seront expliqués les principaux paramètres à prendre en compte avant chaque dépôt. Le contrôle de ces paramètres de pré-dépôt servira pour assurer la répétabilité des différents procédés.

3.1. Le réacteur de co-pulvérisation/évaporation

L'ensemble des dépôts de CIGS et les différentes couches réalisées au cours de cette thèse, ont été déposés dans une machine prototype de co-pulvérisation/évaporation développée en partenariat avec la société Alliance Concept. Cette machine de dépôt, de référence *CT 200 N°5*, a été améliorée et conditionnée au fur et à mesure de l'avancement de l'étude générale. Elle est constituée de 4 chambres indépendantes : un sas de chargement, où deux différents types de porte-substrats peuvent recevoir des échantillons de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ou de $5 \times 5 \text{ cm}^2$; une chambre de stockage, où un total de 9 portes-substrats peuvent être logés ; une chambre de transfert, qui fait interagir le substrat et le porte-substrat avec les différentes chambres ; et une enceinte de dépôt, où sont placées les différentes sources et où ont lieu les différentes réactions physicochimiques.

L'idée de cette configuration de chambres séparées est d'optimiser l'introduction des échantillons dans le réacteur, en termes de temps de pompage et de contamination de l'enceinte. De plus, cette structure permet une amélioration en cluster multi-chambre. Par ailleurs, dans ce réacteur, le vide nécessaire pour opérer dans les conditions standards de pulvérisation cathodique est obtenu grâce à un groupe de pompage Adixen constitué de 4 pompes sèches à vide primaire et une pompe turbomoléculaire. Cette dernière, est employée pour atteindre un vide secondaire de $8,0 \times 10^{-8}$ mbar dans l'enceinte de dépôt.

3.1.1. L'enceinte de dépôt

La chambre de dépôt du réacteur de co-pulvérisation/évaporation est une enceinte cylindrique de 120 litres, constituée de trois cibles planes et circulaires de 76 mm de diamètre, posées sur trois cathodes à effet magnétron. Ces cathodes sont indépendamment refroidies par une circulation continue d'eau, et chacune est reliée à une électrode couplée capacitivement à un générateur de courant continue DC ou à un système de radiofréquence RF. Dans ce cas, les générateurs DC employés sont des MX 500, développés par Advanced Energy, et les générateurs de RF sont des systèmes TRUMPF développés par Hüttinger Elektronik. Ces générateurs fournissent chacun une puissance de pulvérisation maximale de 100 W ($\sim 3 \text{ W/cm}^2$).

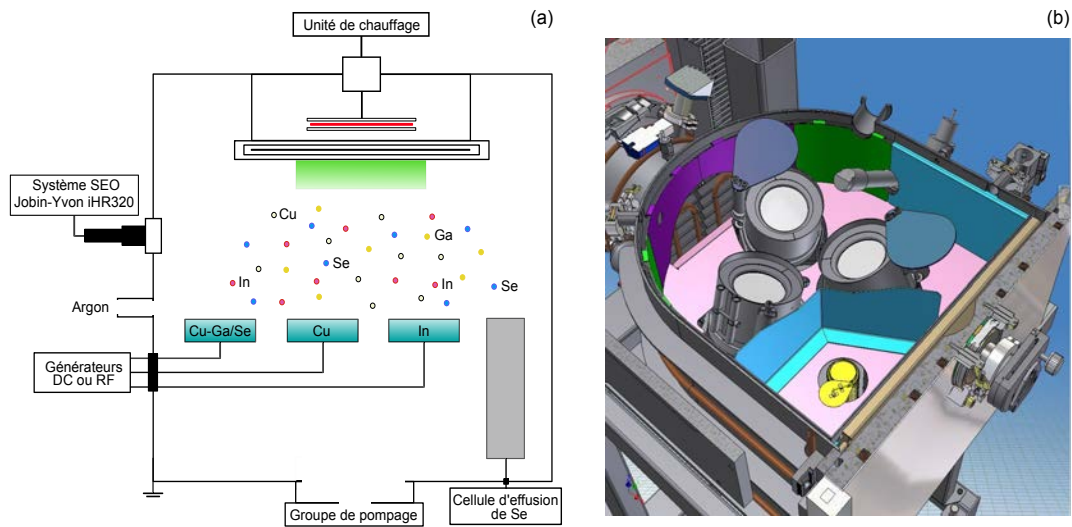


Figure 3.1.: Représentation schématique de l'enceinte de dépôt en deux (a) en trois dimensions (b).

Dans cette enceinte, les cathodes sont positionnées en géométrie confocale, en dessous du substrat, pour ainsi réduire les pertes de matière et écarter le risque de dépôt par gravité de poussières. La distance inter-électrode est d'environ 5 cm en mode «balanced magnetron». En particulier, ce réacteur de dépôt est aussi équipé d'une cellule d'effusion de sélénium développée et perfectionnée pour le procédé, en

partenariat avec la société RIBER. Cette cellule d'effusion est contrôlée à partir d'une source DC supplémentaire fabriquée par TDK-Lambda, et atteint une température maximale est de 300 °C. Par ailleurs, toutes les sources de matière de l'enceinte (cibles et cellule d'effusion) sont équipées de caches amovibles situés au dessus de celles-ci, pour pouvoir contrôler les dépôts de façon séquentielle, ainsi que pour pré-pulvériser les cibles sans polluer la surface à revêtir.

D'un autre côté, pour assurer le traitement thermique et l'homogénéité des dépôts de CIGS dans l'enceinte, un système de chauffage par émetteurs infrarouges d'une température maximale de 600 °C, est positionné au dessus du substrat, sur un plateau qui peut fonctionner selon un mode statique ou dynamique. Ainsi, en fonction du mode, le substrat et les émetteurs infrarouges peuvent être placés et immobilisés sur les cibles, ou tourner sur eux-mêmes autour d'un axe central avec une vitesse maximale de 20 tours par minute (tr/min). Additionnellement, pour éviter la condensation de sélénium dans les points froids de la chambre, celle-ci comprend un chauffage résistif autour de la zone de dépôt. La température maximale de ce chauffage résistif est de 400 °C.

La chambre de dépôt est alimentée par trois lignes de gaz d'argon reliées à chaque cibles. Celles-ci sont contrôlées par un débitmètre massique Bronkhorst, capable d'injecter un débit de 100 sccm¹ par ligne. Une représentation schématique de l'enceinte de dépôt, ainsi qu'une image 3D de celle-ci sont présentées dans la Figure 3.1. Un système de spectroscopie d'émission optique, de référence iHR320 est également schématisé. Il sera présenté et détaillé dans le chapitre 4.

3.2. Les sources de matière du réacteur

Pour le conditionnement général du réacteur et développement global de cette étude, 4 cibles différentes de pulvérisation, ainsi que des billes de sélénium amorphe ont été employées comme sources de matière. Les cibles utilisées, fabriquées par la société Neyco, sont des cibles circulaires, de 3 mm d'épaisseur et 76 mm de diamètre (3 pouces) montées sur une support de cuivre de 3 mm d'épaisseur et 82,5 mm de diamètre. La Figure 3.2 présente un exemple des cibles employées pour la synthèse des absorbeurs de CIGS. Les cibles présentées sont des cibles binaires de cuivre-gallium et de gallium-sélénium.

Au cours de cette étude, ces cibles ont été placées stratégiquement sur les trois cathodes disponibles, en fonction de la procédure de dépôt à réaliser. Les billes de sélénium amorphe utilisées sont introduites dans un creuset et chauffées à l'aide de la cellule d'effusion, sont des billes de 2-6 mm de diamètre, fabriquées par la société Alfa Aesar. La composition et la pureté de ces différentes sources de matière (cibles et billes de sélénium) sont présentées dans le Tableau 3.1.

1. Centimètres cubes par minute dans les conditions normales de température et de pression.

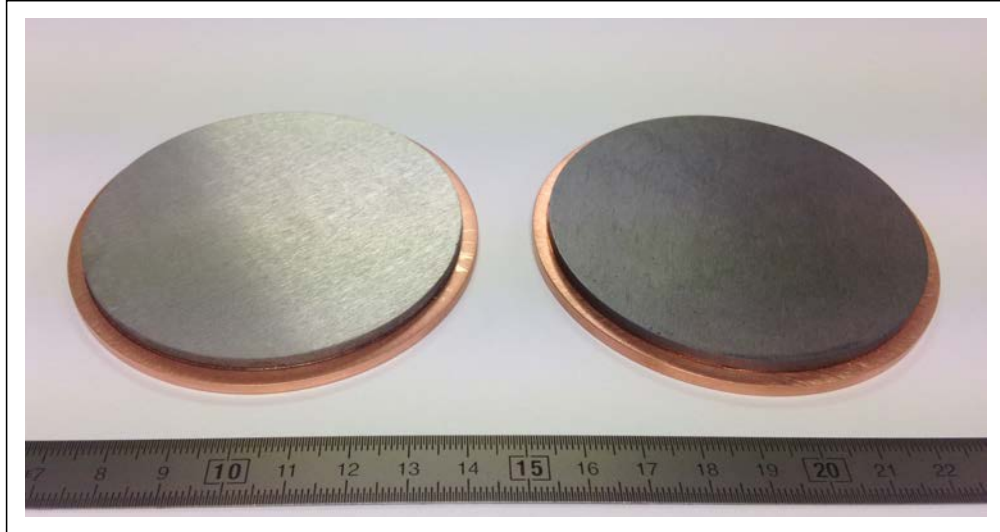


Figure 3.2.: Exemple des cibles binaires de cuivre-gallium et de gallium sélénium employées pour le développement de cette étude.

Table 3.1.: Composition et pureté des différentes sources de matière employées pour le développement de cette étude.

Source de matière	Formula	Pureté (%)
Cible de cuivre	Cu	99,99
Cible d'indium	In	99,99
Cible de cuivre-gallium	CuGa	99,99
Cible de gallium-sélénium	GaSe	99,99
Billes de sélénium amorphe	Se	99,999

3.3. Substrats et préparation

Typiquement, le substrat employé pour déposer les absorbeurs de CIGS et les différentes couches réalisées lors de cette étude, est un substrat de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ou de $5 \times 5 \text{ cm}^2$, formé par un dépôt de molybdène déposé sur du verre sodocalcique de 3 mm d'épaisseur. La couche de molybdène (Mo) de ce substrat est déposée par pulvérisation cathodique à l'aide d'un générateur DC, et présente une résistivité d'environ 0,17 ohms par carré, pour une épaisseur $\sim 900 \text{ nm}$. La morphologie typique de cette couche de Mo est présentée sur la Figure 3.3. Celle-ci montre une image MEB en section, où il est possible de distinguer les huit couches, qui correspondent au nombre de passages du substrat sous la cible de Mo lors du dépôt (Figure 3.3a), et une image MEB de la surface de la couche finale (Figure 3.3b). Il peut être observé que la structure de ces couches est colonnaire, avec une surface rugueuse en

forme de grains de riz et avec des arêtes saillantes. Cette morphologie est typique des pressions et des puissances employées pour la réalisation de ces dépôts (cf. Jubault *et al.* [74] pour plus de détails).

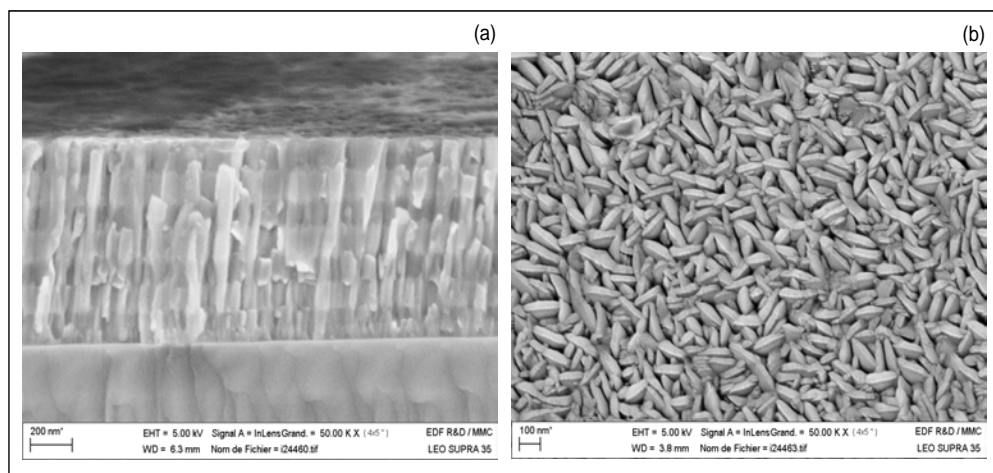


Figure 3.3.: Micrographies MEB de la section (a) et de la surface (b) d'une couche de molybdène obtenu par pulvérisation cathodique DC.

Il est à noter qu'avant utilisation, tous les substrats de molybdène ont été nettoyés 10 minutes dans une solution savonneuse (RBS dilué à 10 % dans de l'eau MiliQ), puis 5 minutes dans une solution d'ammoniaque (25 %, soit 14 M), et ensuite rincés sous flux d'eau ultra pure.

D'un autre côté, des substrats de carbone-vitreux de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ont été aussi employés pour des analyses de composition élémentaire réalisées par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (section 4.3). Ces substrats ont été utilisés afin d'éviter le chevauchement des signaux RBS des constituants des films minces déposés, avec le signal du substrat Mo/verre. Pour ceux-ci, aucun nettoyage particulier n'a été réalisé.

3.4. Principaux paramètres de pré-dépôt

Avant de commencer à décrire les différentes études réalisées au cours de cette thèse, il est important de détailler les principaux paramètres de pré-dépôt fixés et utilisés lors des études par spectroscopie d'émission optique et lors de la synthèse générale des divers couches de CIGS. Avant toute expérience, le vide attendu dans le réacteur, a été fixé à une pression résiduelle de $8,0 \times 10^{-8}$ mbar. De la même façon, préalablement à chaque dépôt, toutes les cibles ont subies un décapage par pré-pulvérisation de 8 minutes, afin d'éliminer les contaminations de surface. La puissance de pulvérisation individuelle a été fixée à 80 W et la pression de travail été maintenue

entre $3,0 \times 10^{-3}$ et $7,0 \times 10^{-3}$ mbar, selon le dépôt à réaliser. D'un autre côté, pour les dépôts qui ont employé les différentes sources de chauffage pour s'assurer d'un traitement thermique et pour se fournir en sélénium, différentes courbes de montée ont été réalisées, en employant un temps fixe pour atteindre la température consigne. De cette façon, un temps de 8 minutes a été fixé pour que le substrat atteigne les températures souhaitées. Puis un temps de stabilisation de 30 minutes a été fixé, avant le dépôt du sélénium et des espèces métalliques. D'autre part, avant chaque dépôt, la cellule d'effusion a été remplie avec la même quantité de sélénium pour pouvoir garantir la répétabilité des procédés.

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, le réacteur de co-pulvérisation/évaporation développé pour cette étude a été présenté. Ainsi, une description complète de l'enceinte de dépôt a été réalisée. De la même façon, les sources de matière employées pour effectuer les différents dépôts, ainsi que la forme et la pureté de celles-ci ont été présentées. Le type de substrat employé pour réaliser les dépôts de couches minces a été également indiqué. Ceci a permis connaître sa morphologie, son épaisseur et sa résistivité.

Par ailleurs, pour assurer la répétabilité des différents procédés, il est indispensable d'optimiser les étapes de pré-dépôt. Les paramètres fixés avant de effectuer chaque étude de spectroscopie d'émission optique ou de synthèse de CIGS ont donc été indiqués.

4. Analyse in-situ du plasma par spectroscopie d'émission optique et corrélation avec la composition des couches minces

Introduction

Dans les chapitres précédents, il a été introduit que la pulvérisation cathodique réactive, et le procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation, permettent d'agir sur de nombreux paramètres pour élaborer un matériau. Par exemple, après avoir fixé la nature de la cible et le type de gaz réactif à utiliser, il est encore possible d'intervenir sur les puissances de pulvérisation, la pression de travail et la composition du mélange réactif, pour déposer des matériaux très différents en composition et structure. Toutefois, ces procédés exigent un bon contrôle des paramètres d'élaboration pour pouvoir déposer de façon reproductible des couches de très bonne qualité. En effet, le passage d'un régime de pulvérisation élémentaire (RPE) à celui d'une pulvérisation de composé (RPC), se traduit par des modifications de la phase plasma (densité et température électronique), de la tension d'autopolarisation ou bien encore des pressions partielles des gaz utilisés [75]. Bien évidemment, ces variations influencent la nature des dépôts et donc les propriétés finales de ceux-ci.

De cette façon, dans un procédé classique de pulvérisation cathodique réactive, il est indispensable de suivre l'éventuelle évolution de la décharge lumineuse et de la tension d'autopolarisation pour pouvoir interpréter les phénomènes inhérents à ce type de procédé, et ainsi optimiser l'élaboration des dépôts. C'est pourquoi le suivi de ces paramètres peut apporter des nombreuses informations sur l'évolution du procédé réactif utilisé, et reste fondamental pour le contrôle de celui-ci [5]. Pour sa part, la spectroscopie d'émission optique est une des méthodes les plus puissantes et les plus répandues pour comprendre le fonctionnement d'un système en condition réactive et donc pour déterminer les régimes pulvérisation couramment rencontrés pour ces procédés.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'étudier la phase plasma à l'aide de la spectroscopie d'émission optique, pour pouvoir établir des corrélations avec la composition des couches. Dans un premier temps, le principe de la technique et le dispositif expérimental employé seront décrits. Ensuite, les paramètres théoriques importants

pour l'identification de raies d'émission seront détaillés, ainsi que leur façon d'être traitées. L'analyse du plasma sans la présence de sélénium sera réalisée pendant la pulvérisation de chaque cible et pendant la co-pulvérisation de celles-ci. L'idée sera de déterminer l'influence de la puissance de pulvérisation, de la pression de travail et donc du rendement de pulvérisation sur les dépôts. De plus, des corrélations entre la phase plasma et les couches seront établies. Des analyses en condition réactive, en utilisant la vapeur de sélénium comme espèce réactive, seront également réalisées. Les modes de pulvérisation de chaque cible, ainsi que les régimes en co-pulvérisation obtenus pendant le dépôt hybride de co-pulvérisation/évaporation, seront déterminés et corrélés à la composition finale et à la morphologie des absorbeurs de CIGS.

4.1. Principe et dispositif expérimental de la spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (SEO) est une méthode d'analyse des plasmas largement utilisée en physique des décharges, car sa mise en place est relativement simple. Le principe de fonctionnement de celle-ci consiste à analyser, grâce à un système optique, le rayonnement émis par les espèces excitées présentes dans la phase plasma. En effet, la longueur d'onde émise étant caractéristique de chaque espèce est définie par la différence d'énergie entre les niveaux de cette transition. Ainsi, il est possible d'identifier les espèces présentes dans le plasma à partir du spectre des raies d'émission.

Le principal avantage de cette technique, outre sa facilité de mise en œuvre, est qu'il s'agit d'une méthode d'analyse qui permet d'observer le plasma in situ, c'est-à-dire pendant le dépôt, sans pour autant perturber le milieu étudié. La SEO permet, d'une part, d'identifier les espèces générées dans le plasma et d'autre part, de suivre l'évolution de celles-ci en fonction des différentes conditions expérimentales.

Le montage expérimental de spectroscopie employé pour effectuer l'analyse in situ de cette étude est représenté sur la Figure 4.1. Celui-ci est composé d'une fibre optique fixée sur un hublot en quartz, lui-même installé sur le réacteur de pulvérisation. Cette fibre optique a pour rôle de recueillir le rayonnement émis par le plasma et le transmettre à un monochromateur composé d'un jeu de miroirs. Dans ce cas, le monochromateur utilisé est un spectromètre à réseau Horiba iHR320 de 0,32 m de distance focale, dans lequel le faisceau incident est dispersé par l'intermédiaire d'un réseau de 1200 traits/mm et couvre une longueur d'onde de 150 à 1500 nm. En sortie de ce monochromateur, la lumière a été analysée à l'aide d'un détecteur multi-canaux CCD (Charge Coupled Device) qui forme une matrice de 1024 x 256 pixels. Le détecteur utilisé est une camera Syncerity CCD de Horiba. L'ensemble de ce dispositif expérimental a été piloté par le logiciel SynerJY (version 3.5).

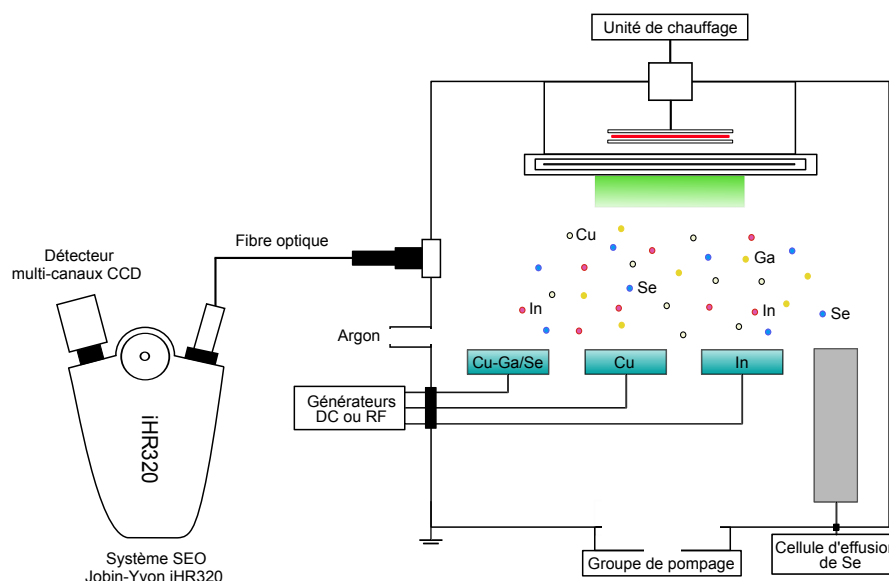


Figure 4.1.: Montage expérimental employé pour effectuer l'analyse in-situ du plasma. Le dispositif iHR 320 correspond au monochromateur à réseau Horiba utilisée pour effectuer les mesures de spectroscopie d'émission optique.

4.1.1. Intensité des raies d'émission

De façon particulière, dans un plasma tel que celui utilisé lors de cette étude, la présence des espèces atomiques ou moléculaires dans un état excité est due essentiellement à des collisions avec des électrons. C'est pourquoi l'intensité des raies émises dépend à la fois de la concentration des espèces avant excitation et des paramètres relatifs à leur probabilité de collision avec les électrons (densité et température électronique, section efficace d'excitation, durée de vie, etc.). Afin d'interpréter correctement les mesures d'intensité des raies d'émission des différentes espèces, il est important de connaître les divers processus d'excitation qui interviennent lors d'une décharge plasma.

Ainsi, partant du fait que pour une espèce excitée M_i^* se désexcitant vers l'état M_j en émettant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_M(M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M)$, l'intensité lumineuse recueillie par le système optique est :

$$I(\lambda_M) = C_{exp} \cdot C(\lambda_M) \cdot A_{ij} \cdot [M_i^*] \quad (4.1)$$

où C_{exp} est un facteur géométrique tenant compte du volume observé et de l'angle solide utile d'émission, $C(\lambda_m)$ la réponse spectrale en longueur d'onde de l'ensemble du système optique, A_{ij} la probabilité de transition radiative entre les niveaux i et j , et $[M_i^*]$ la concentration de l'espèce M_i^* [76].

Dans cette étude, le facteur géométrique C_{exp} est considéré constant, car la fibre du système optique est toujours positionnée sur un hublot central du réacteur de pulvérisation. De plus, la réponse spectrale $C(\lambda_m)$ peut être déterminée à partir de la calibration du système optique.

Le principal problème est donc de savoir quelles sont la, ou les réactions à l'origine de la formation de l'espèce excitée M_i^* . Même en ne considérant que l'excitation par impact électronique, plusieurs mécanismes sont possibles :

$M + \bar{e} \rightarrow M_i^* + \bar{e}$ (excitation directe à partir de l'état fondamental M)

$MN + \bar{e} \rightarrow M_i^* + N + \bar{e}$ (excitation dissociative à partir de la molécule MN)

$M^+ + \bar{e}(+N) \rightarrow M_i^*(+N)$ (recombinaison ion-neutre)

Dans le cas le plus simple où l'espèce excitée M_i^* est seulement créée par excitation directe à partir de son état fondamental M , le bilan peut s'inscrire de la façon suivante :

Création de M_i^* : $M + \bar{e} \rightarrow M_i^* + \bar{e}$ $k_{exc}(M)$

Perte de M_i^* : $M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M$ A_{ij}

Ainsi

$$\frac{\partial[M_i^*]}{\partial t} = k_{exc}(M) \cdot N_e \cdot [M] - A_{ij} \cdot [M_i^*] \quad (4.2)$$

où N_e est la densité électronique, $[M]$ la concentration de l'espèce M dans son état fondamental et $k_{exc}(M)$ est le coefficient d'excitation de M vers son état excité M_i^* . Ce dernier, est un paramètre permettant de caractériser le peuplement de l'état excité [76]. Sa valeur est obtenue par intégration de l'énergie de seuil d'excitation E_{exc} jusqu'à l'infini, du produit de la distribution en énergie des électrons et de la section efficace d'excitation de l'espèce considérée $[M_i^*]$, comme le montre l'équation suivante [77] :

$$k_{exc}(E) = \int_{E_{exc}}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \cdot \sigma_{excM}(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad (4.3)$$

où E est l'énergie cinétique des électrons, m_e la masse de l'électron, $\sigma_{excM}(E)$ la section efficace d'excitation de M_i^* , et $f(E)$ la fonction de distribution en énergie

des électrons. Cette fonction de distribution est considérée comme Maxwellienne et est normalisée à 1, c'est-à-dire égale à :

$$f(E) = \left(\frac{1}{kT_e}\right)^{3/2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT_e}\right) \quad (4.4)$$

Donc en régime permanent :

$$\frac{\partial[M_i^*]}{\partial t} = 0 \rightarrow A_{ij} \cdot [M_i^*] = Ne \cdot k_{exc}(M) \cdot [M] \quad (4.5)$$

L'intensité rayonnement s'écrit alors :

$$I(\lambda_M) = C_{exp} \cdot C(\lambda_M) \cdot Ne \cdot k_{exc}(M) \cdot [M] \quad (4.6)$$

Ainsi, il est démontré que cette intensité du rayonnement lumineux est donc liée à la concentration en espèce M , mais elle dépend aussi de la densité N_e et de la température électronique T_e . A son tour, ces deux derniers paramètres peuvent eux aussi être déterminés à partir des raies d'émission. Toutefois un certain nombre de conditions doivent être prises en compte.

4.1.2. Actinométrie

L'actinométrie est une méthode utilisée pour déterminer la densité des différents éléments présents dans le plasma. Pour cela, un gaz ayant un état excité radiatif doit être introduit avec une concentration faible et connue. En étudiant l'émission de cet état excité, il est possible de s'affranchir des contributions de N_e et de T_e . Cependant, cette méthode n'est valide que sous certaines conditions.

Premièrement, l'introduction de l'actinomètre ne doit pas modifier la décharge. La densité de l'actinomètre doit être donc constante, connue et faible.

Deuxièmement, l'état excité de l'actinomètre doit être créé par impact électronique direct depuis son état fondamental. Cette hypothèse suppose que l'état excité n'est pas peuplé par des cascades depuis des niveaux supérieurs. Dans ce cas, vu que l'actinomètre est monoatomique, aucune excitation dissociative n'est possible. L'état excité est donc créé par la réaction suivante :

$A + \bar{e} \rightarrow A^* + \bar{e}$, avec le coefficient d'excitation $k_{exc}(A)$.

De plus, il faut considérer que les états excités de l'actinomètre et de l'espèce étudiée se dés excitent principalement par émission radiative. Leur dés excitation par quenching (dés excitation non radiative) doit être donc négligeable et l'intensité émise non réabsorbée. De cette façon, il est possible d'écrire que les états excités sont perdus au travers des réactions suivantes :

$M_i^* \rightarrow M_j + h\nu_M$, avec la probabilité A_{ij}

$A^* \rightarrow A + h\nu_A$, avec la probabilité A_{kl}

En reprenant le cas simple de l'excitation de M_i^* par excitation directe de M dans son état fondamental, les intensités des rayonnements émis par M_i^* et A^* peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$I(\lambda_M) = C_{exp} \cdot C(\lambda_M) \cdot N_e \cdot k_{exc}(M) \cdot [M] \quad (4.7)$$

$$I(\lambda_A) = C_{exp} \cdot C(\lambda_A) \cdot N_e \cdot k_{exc}(A) \cdot [A] \quad (4.8)$$

Ainsi, le rapport des intensités permet donc de s'affranchir de la valeur de la densité électronique :

$$\frac{I(\lambda_M)}{I(\lambda_A)} = \frac{C(\lambda_M) \cdot k_{exc}(M) \cdot [M]}{C(\lambda_A) \cdot k_{exc}(A) \cdot [A]} \quad (4.9)$$

Finalement, pour la quatrième et dernière condition, les énergies seuils et les formes des sections efficaces d'excitation pour l'espèce étudiée et l'actinomètre doivent être proches. De cette façon, le rapport des intensités ne dépend que du rapport des concentrations. Le rapport d'intensités est donc [78, 79, 80] :

$$\frac{I(\lambda_M)}{I(\lambda_A)} = R \cdot \frac{C(\lambda_M) \cdot [M]}{C(\lambda_A) \cdot [A]} \propto \frac{[M]}{[A]} \quad (4.10)$$

où R est une constante égale à $k_{exc}(M)/k_{exc}(A)$.

Il est donc important de remarquer que l'actinométrie n'est pas utilisée pour aller jusqu'au calcul des concentrations en valeurs absolues des espèces, car ce calcul nécessite une bonne connaissance des coefficients d'excitation, notamment près de

seuil. Cependant, elle est largement utilisée pour comparer les évolutions des intensités d'émission des espèces mesurées dans différentes conditions.

D'un autre côté, il est aussi important de noter que dans cette étude, l'argon classiquement utilisé comme actinomètre n'est pas introduit en faible quantité. Ainsi, il est impossible d'appliquer cette technique d'actinométrie stricto sensu. En effet, dans le cas d'une densité importante d'argon, les hypothèses d'absorption par quenching et d'autoabsorption, ne sont plus nécessairement valables. Toutefois, pour les différentes analyses du plasma ici créée, il sera indispensable de calculer les rapports d'intensités, afin de s'affranchir un maximum des paramètres caractéristiques de celui-ci. Il faudra néanmoins prendre ces résultats avec précaution, en regardant par exemple au préalable si l'intensité de l'argon varie.

4.2. Identification des raies

Après avoir effectué une étude détaillée de la totalité du spectre d'émission (200-1000 nm), afin de faciliter l'identification des raies d'émission de l'argon, des espèces métalliques et du sélénium, les raies les plus intenses et représentatives des espèces générées dans le plasma ont été sélectionnées. Leur position, ainsi que les transitions électroniques dont elles sont issues, sont résumées dans le Tableau 4.1. Cette information a été extraite de la base de données du NIST (National Institut of Standards and Technology) [81] et corrélée avec différentes travaux expérimentaux.

Table 4.1.: Résumé des différentes positions et transitions électroniques des différentes raies étudiées. La dernière colonne correspond aux énergies des niveaux émetteurs.

Élément	Longueur d'onde (nm)	Configuration	Transition	Énergie (cm ⁻¹)
Argon	354,5	3s ² 3p ⁴ 4p - 3s ² 3p ⁴ 4d	² D ⁰ - ² F	187589,33
	420,1 [82]	3s ² 3p ⁵ 4s - 3s ² 3p ⁵ 5p	² P _{3/2} ⁰ - ² P _{3/2} ⁰	116942,75
	696,5 [83]	3s ² 3p ⁵ 4s - 3s ² 3p ⁵ 4p	² P _{3/2} ⁰ - ² P _{1/2} ⁰	107496,41
	866,7	3s ² 3p ⁵ 4s - 3s ² 3p ⁵ 4p	² P _{1/2} ⁰ - ² P _{3/2} ⁰	106087,25
Cuivre	324,7 [84]	3d ¹⁰ 4s - 3d ¹⁰ 4p	² S - ² P ₀	30783,69
	327,4	3d ¹⁰ 4s - 3d ¹⁰ 4p	² S - ² P ₀	30535,32
Indium	410,2 [85]	5s ² 5p - 5s56s	² P ₀ - ² S	24372,95
Gallium	403,3	3d ¹⁰ 4s ² 4p - 4s ² 5s	² P ⁰ - ² S	24788,53
	417,2 [86]	3d ¹⁰ 4s ² 4p - 4s ² 5s	² P ⁰ - ² S	24788,53
	426,2	4s4d - 4s4f	³ D - ³ F ⁰	137339,67
Sélénium	891,9	—	—	—

La Figure 4.2 présente un exemple typique des spectres d'émission optique obtenus à partir de la co-pulvérisation des cibles métalliques, en opérant à température ambiante, avec un flux d'argon de 60 sccm et une pression de travail de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar.

Les puissances de pulvérisation en RF employées pour effectuer ces décharges ont été de 60 W pour la cible cuivre, 85 W pour la cible d'indium et 40 W pour la cible de cuivre-gallium. Cette figure montre donc que toutes les espèces atomiques constituant les différentes cibles métalliques sont présentes dans le plasma et émettent un spectre d'émission dont les raies caractéristiques sont suffisamment isolées et intenses pour être analysées.

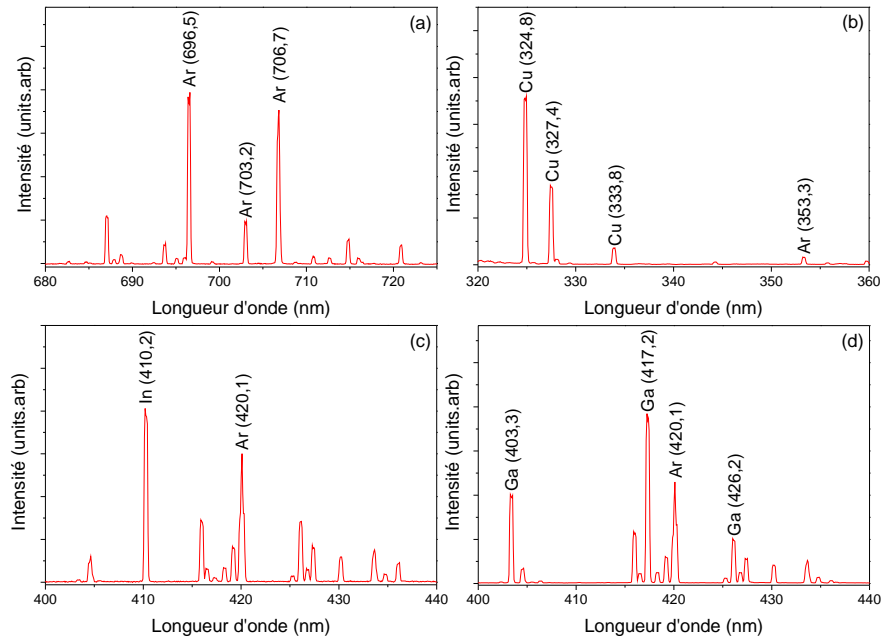


Figure 4.2.: Spectres d'émission optique obtenus à partir de la co-pulvérisation des cibles de cuivre, d'indium et de cuivre-gallium. (a) Correspond à la position des raies d'argon, (b) à la position des raies de cuivre, (c) à la position des raies d'indium et (d) à la position des raies de gallium [80].

4.3. L'étude du plasma en pulvérisation cathodique conventionnelle

L'idée générale de cette première étude de SEO en pulvérisation cathodique conventionnelle est d'analyser le comportement individuel et collectif des cibles employées pour la réalisation des dépôts. En effet, pour bien comprendre le rôle du sélénium comme agent réactif, il est primordial d'étudier premièrement l'influence de la pression et de la puissance appliquée sur le rendement de pulvérisation des cibles et donc sur la composition et la vitesse de dépôt. Ainsi, ces analyses préliminaires par SEO servent à étudier le comportement en régime métallique du système.

4.3.1. Pulvérisation individuelle des cibles : corrélation avec le rendement de pulvérisation et la vitesse de croissance

Dans un premier temps, les analyses par SEO ont été consacrées à l'étude du comportement individuel de chacune des cibles en fonction des puissances et des pressions appliquées. Pour cela, chaque cible a été pulvérisée à différentes puissances en fonction de 3 pressions de travail différentes ($7,0 \times 10^{-3}$, $5,0 \times 10^{-3}$ et $3,0 \times 10^{-3}$ mbar), avec un flux d'argon fixé à 100 sccm. La gamme de puissances utilisée pour pulvériser ces cibles a été choisie en fonction d'une étude préliminaire, qui a permis de déterminer les possibles valeurs à utiliser pour atteindre la composition finale désirée ($[Cu]/([In] + [Ga]) \sim 90$) et ($[Ga]/([In] + [Ga]) \sim 30$).

4.3.1.1. Influence de la puissance appliquée et de la pression de travail

La Figure 4.3 représente les évolutions des intensités des raies les plus intenses de cuivre, d'indium et de gallium, normalisées par la raie d'argon (696,5). Cette figure montre donc le comportement des éléments métalliques présents dans le plasma.

Dans celle-ci, il est possible d'observer une augmentation de l'intensité relative des raies, lorsque la puissance de pulvérisation augmente. Cette variation est due à l'augmentation de la tension d'autopolarisation, laquelle est directement liée à la puissance de pulvérisation [87]. L'augmentation de la tension d'autopolarisation entraîne un accroissement de l'énergie cinétique des électrons, conduisant à l'augmentation de l'efficacité du processus collisionnelle électron-atome neutre et donc à l'augmentation du rendement de pulvérisation.

D'autre part, la Figure 4.3 représente aussi une variation de l'intensité relative des raies lorsque la pression augmente. En effet, l'augmentation de la pression de travail facilite la fréquence de collision des électrons avec les atomes neutres d'argon, ce qui favorise l'ionisation de ces atomes. Ainsi, une augmentation du flux d'ions bombardant la cible, génère plus d'espèces pulvérisées.

Ici, il est donc mis en évidence que le rendement de pulvérisation augmente en fonction du potentiel accélérateur des ions d'argon résultant de l'augmentation de la tension d'autopolarisation. D'autre part, il est aussi montré que le nombre des espèces pulvérisées augmente à cause d'un accroissement du flux d'ions d'argon arrivant sur la cible dû à l'augmentation de la pression de travail.

Des simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel SRIM 2013 pour confirmer les hypothèses précédents et donc pour analyser l'influence de la puissance appliquée et de la pression de travail sur le rendement de pulvérisation. Ces simulations ont été effectuées en utilisant une incidence normale et en exécutant 10000 itérations. Les résultats de cette étude sont représentés dans la Figure 4.4. Celle-ci indique que les rendements de pulvérisation calculés suivent la même tendance que les différentes intensités relatives des raies et corrobore donc l'influence de la puissance de pulvérisation appliquée. Néanmoins, contrairement aux variations des intensités relatives

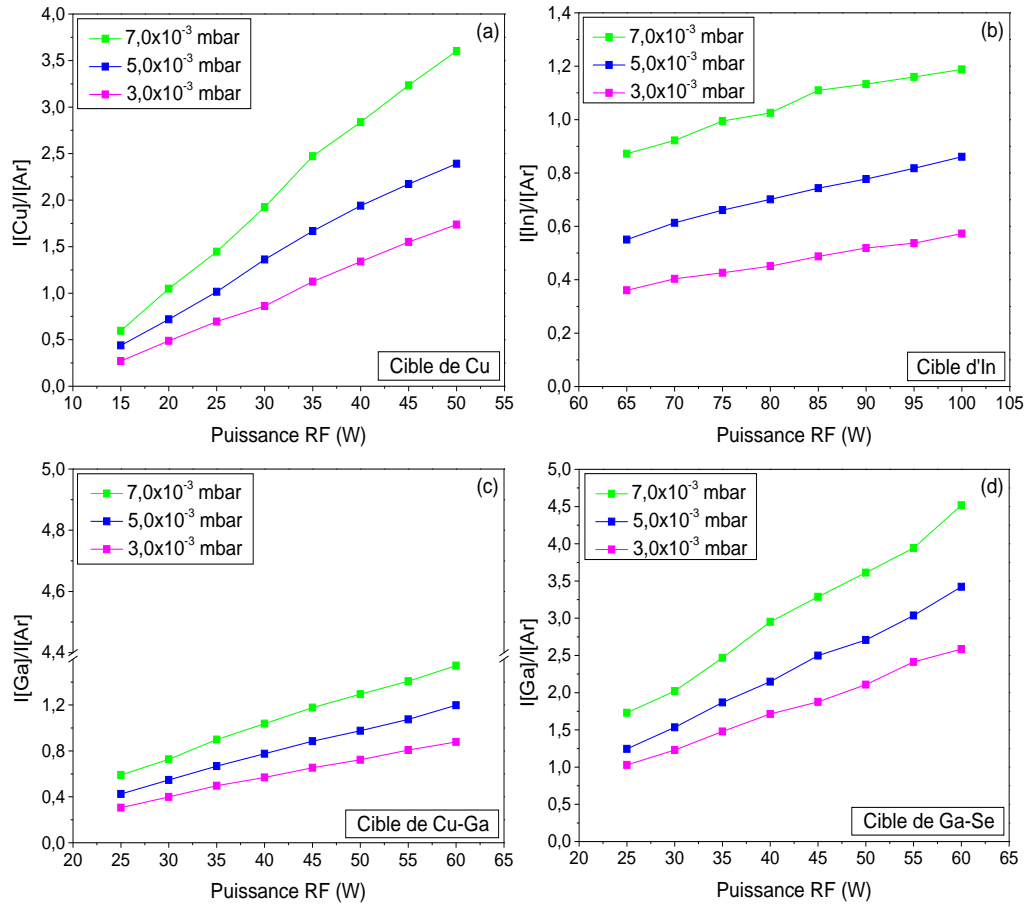


Figure 4.3.: Évolution des rapports $I[\text{Cu}]/I[\text{Ar}]$, $I[\text{In}]/I[\text{Ar}]$ et $I[\text{Ga}]/I[\text{Ar}]$, en fonction de la puissance appliquée et de la pression de travail ; (a) et (b) correspondent aux rapports obtenus à partir de la pulvérisation des cibles de cuivre et d'indium respectivement, (c) correspond au rapport obtenu à partir de la pulvérisation de la cible de cuivre-gallium et (d) au rapport obtenu à partir de la pulvérisation de la cible de gallium-sélénium.

observées quand la pression de travail est augmentée, le rendement de pulvérisation ne varie pas d'une façon conséquente. Ce qui démontre que le nombre des espèces pulvérisées augmente à cause d'un accroissement d'ions incidents et non de leur énergie.

De façon particulière, il peut être observé que les rendements de pulvérisation du gallium calculés à partir des deux cibles binaires (cible de cuivre-gallium et cible de gallium-sélénium), présentent une grande similitude. Cette similitude diffère des rapports d'intensité relative $I[\text{Ga}]/I[\text{Ar}]$ obtenus, et démontre donc que la densité ionique avec ces deux cibles est différente. En effet, l'intensité relative est directement liée au nombre d'atomes qui est obtenu par le produit du rendement de pulvérisation et le nombre d'ions incidents. Ainsi, il est possible de supposer que la densité ionique

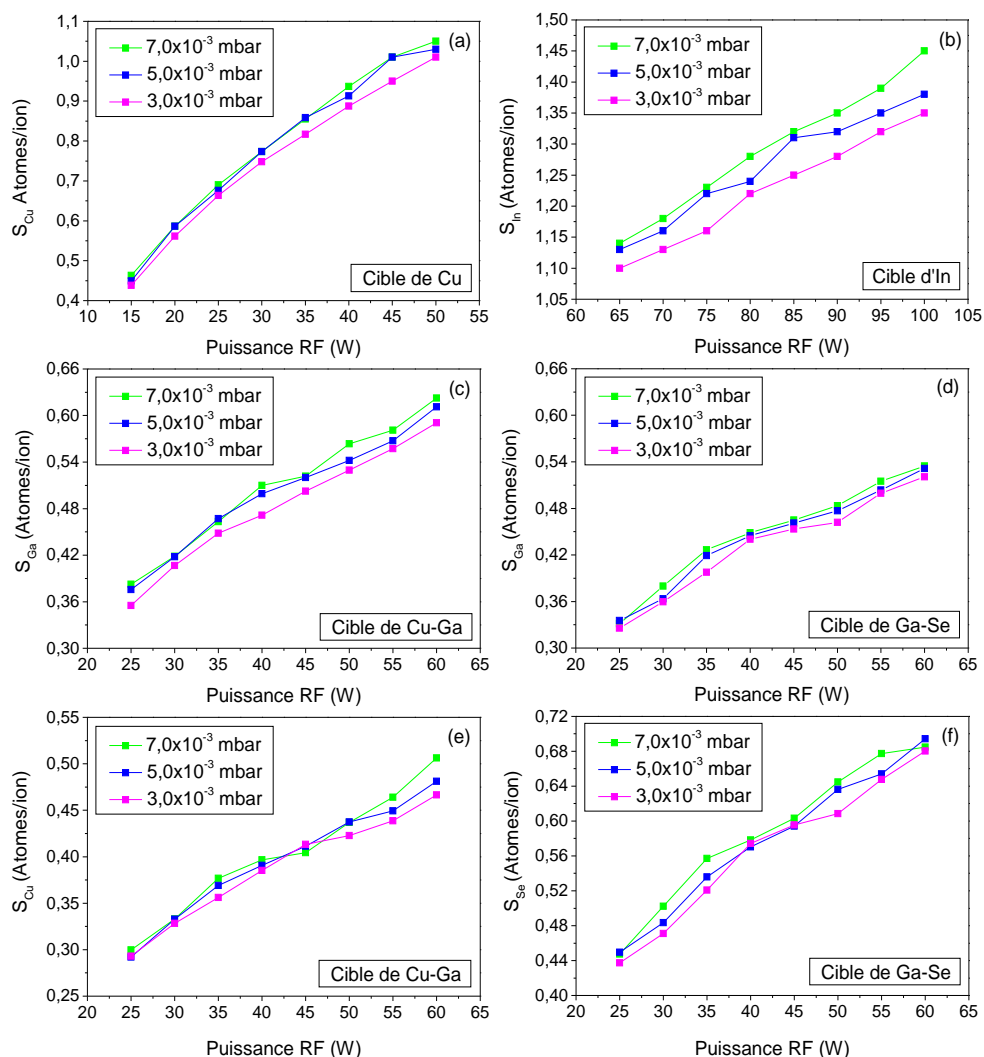


Figure 4.4.: Simulation de l'évolution des rendements de pulvérisation du cuivre, de l'indium, du gallium et du sélénium, en fonction de la puissance appliquée et de la pression de travail; (a) et (b) correspondent aux rendements obtenus à partir de la pulvérisation des cibles de cuivre et d'indium respectivement, (c) et (d) au rendement du gallium obtenu à partir de la pulvérisation des cibles de cuivre-gallium et gallium-sélénium, (e) et (f) au rendement du cuivre et du sélénium obtenu à partir de la pulvérisation des cibles de cuivre-gallium et gallium-sélénium.

avec la cible de gallium-sélénium est supérieure à celle de cuivre-gallium, ce qui le permet son bombardement par un flux d'ions plus important.

En outre, le calcul des rendements de pulvérisation des éléments complémentaires qui forment les cibles binaires (cuivre et sélénium), montre que le cuivre présente un rendement de pulvérisation compris entre 0,33 et 0,53 atomes/ion, pendant que

la gamme de rendement de pulvérisation du sélénium oscille entre 0,44 et 0,68 atomes/ion. Ainsi, il peut être établi que le gallium est pulvérisé préférentiellement à partir de la cible de cuivre-gallium, alors que ce n'est pas le cas avec la cible de gallium-sélénium.

De cette façon, il est démontré que les paramètres du procédé agissent directement sur le flux des ions incidents et sur le rendement de pulvérisation. Il peut alors être dit que les variations de la puissance et de la pression de travail se traduisent par la variation de la densité d'espèces métalliques pulvérisées et donc par la variation de la vitesse de croissance du dépôt.

Ainsi, différents tests ont été réalisés pour corroborer l'affirmation précédente. La Figure 4.5 montre donc deux études de l'influence de la puissance de pulvérisation et de la pression totale sur la vitesse de croissance. La Figure 4.5a présente les résultats obtenus après avoir pulvérisé des couches de cuivre ou de cuivre-gallium sur un substrat de Mo/verre, à trois puissances RF différentes (30, 60 et 90 W) et la Figure 4.5b présente les résultats du dépôt des couches de cuivre/indium/cuivre-gallium sur de Mo/verre. Pour cette dernière étude, chacune des cibles a été aussi pulvérisée à 30, 60 et 90 W. Dans les deux cas, les pressions de travail employées ont été $5,0 \times 10^{-3}$ et $1,0 \times 10^{-2}$ mbar et le flux d'argon a été fixé à 100 sccm. Toutes les couches ont été déposées pendant 20 minutes et l'épaisseur finale a été mesurée à l'aide d'un profilomètre.

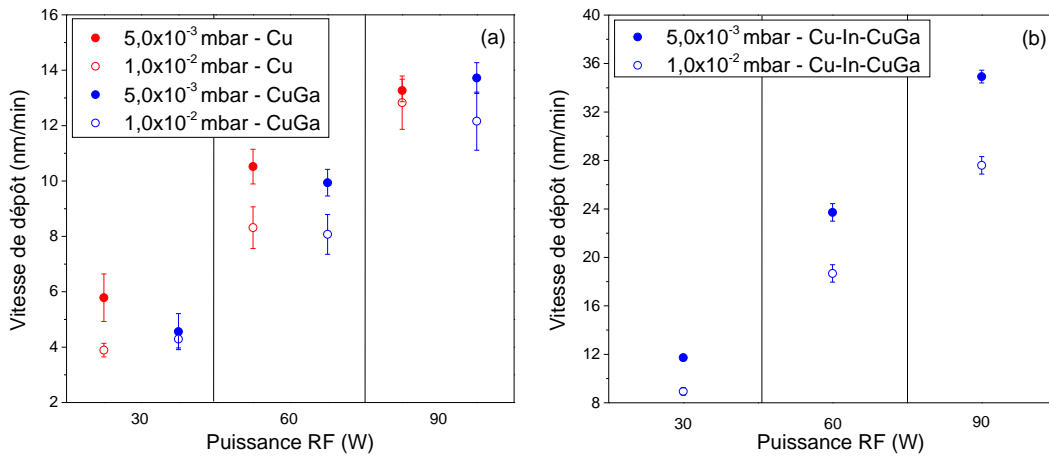


Figure 4.5.: Évolution de la vitesse de croissance des dépôts, en fonction de la puissance appliquée et de la pression de travail ; (a) correspond aux vitesses de croissance obtenues à partir des dépôts des couches de cuivre (ronds rouges) et de cuivre-gallium (ronds bleus) ; (b) correspond aux vitesses de croissance obtenues à partir des dépôts des couches de cuivre/indium/cuivre-gallium. Les ronds pleins représentent les dépôts effectués à $5,0 \times 10^{-3}$ mbar et les ronds vides représentent les dépôts effectués à $1,0 \times 10^{-2}$ mbar.

Il peut être ainsi observé que pour une pression donnée, la vitesse de croissance augmente avec la puissance, ceci est dû aux raisons développées auparavant concernant

le rendement de pulvérisation. Par contre, en examinant l'influence de la pression, il apparaît qu'à une puissance donnée, la vitesse décroît lorsque la pression augmente. Cela révèle qu'une fois éjectées de la cible, toutes les espèces constituant le plasma ne participent pas à la croissance de la couche. Ceci est la conséquence de la diminution du libre parcours moyen. Quand la pression augmente, les atomes éjectés de la cible, et en particulier les atomes des éléments lourds, perdent une grande part de leur énergie cinétique au cours des chocs avec les autres espèces et atteignent plus difficilement le substrat.

Conclusion sur la pulvérisation individuelle des cibles

Pour cette première partie de l'étude de SEO en pulvérisation cathodique conventionnelle, il peut être conclu que le fait d'augmenter la puissance de pulvérisation sur une cible donnée, a pour conséquence l'augmentation du rendement de pulvérisation et donc de la densité d'espèces métalliques pulvérisées. Ce phénomène se traduit par l'augmentation de l'intensité relative de la raie de l'élément qui compose cette cible. De plus, il peut être établi que la fréquence de collision des électrons avec les atomes neutres d'argon augmente avec la pression totale du procédé. Ainsi, une augmentation de la pression de travail augmente aussi l'intensité relative des raies. Cependant, cette dernière augmentation de l'intensité relative des raies, est uniquement due à l'accroissement du flux d'ions incidents augmentent, et non à une augmentation du rendement de pulvérisation. De cette façon, il est constaté qu'une variation dans le même sens du rendement de pulvérisation et de la vitesse de croissance du dépôt, ne peut être établie que dans le cas de la variation de la puissance de pulvérisation.

4.3.2. Co-pulvérisation des cibles métalliques : corrélation avec la composition finale des précurseurs

L'idée générale de la deuxième partie de cette étude en pulvérisation cathodique conventionnelle est d'analyser l'influence des variations de la puissance pendant la pulvérisation en simultané des cibles de cuivre, d'indium et de cuivre-gallium, sur la composition des couches. En effet, la variation de l'intensité relative d'une raie spécifique peut être la conséquence de l'interaction de cette espèce donnée avec les autres espèces présentes dans le plasma. En conséquence, contrairement aux premiers résultats de SEO, où l'étude se limitait à suivre uniquement l'évolution d'une seule raie par rapport à la raie d'argon, pour cette étude de co-pulvérisation, il aussi important de suivre le comportement de toutes les raies, pour ainsi corréler celui-ci à la composition finale des couches, et donc aux rapports $[Cu]/([In] + [Ga])$ et $[Ga]/([In] + [Ga])$. De plus, suivre l'évolution temporelle des différentes raies pendant les dépôts, s'avère très utile pour analyser l'uniformité de ceux-ci dans l'épaisseur.

De cette façon, pour cette deuxième étude en pulvérisation cathodique conventionnelle, l'intensité relative de l'ensemble des espèces métalliques présentes dans le plasma est représentée par les rapports suivantes :

$$Y^* = (I[Cu]/I[Ar])/((I[In]/I[Ar]) + (I[Ga]/I[Ar])) \quad (4.11)$$

$$X^* = (I[Ga]/I[Ar])/((I[In]/I[Ar]) + (I[Ga]/I[Ar])) \quad (4.12)$$

Ainsi, deux études de co-pulvérisation différentes ont été menées pour étudier l'influence de la variation de la puissance appliquée aux cibles de cuivre sur la composition finale des couches. Dans le premier cas, 6 dépôts différents de CuInGa ont été déposés sur des substrats de Mo/verre. La puissance de la cible de cuivre a été variée entre 24 et 34 W (avec un incrément de 2 W), pendant que les puissances des cibles d'indium et de cuivre-gallium étaient fixées à 60 et 28 W respectivement. Pour le deuxième cas, 5 dépôts différents de CuInGa ont été déposés sur des substrats Mo/verre. Ici la puissance de la cible d'indium a été variée entre 60 et 100 W (avec un incrément de 10 W), pendant que les puissances des cibles de cuivre et de cuivre-gallium étaient fixées à 24 et 28 W. Dans ces deux cas, la pression totale a été fixée à $7,0 \times 10^{-3}$ mbar avec un flux d'argon de 100 sccm. Le temps de dépôt de chaque essai a été de 20 minutes.

4.3.2.1. Influence de la puissance appliquée à la cible de cuivre

La Figure 4.6a présente l'évolution individuelle de l'intensité mesurée pour la raie de cuivre, normalisée par la raie d'argon. Cette figure montre donc, la moyenne mesurée de l'intensité relative $I[Cu]/I[Ar]$, en fonction de la puissance appliquée à la cible de cuivre.

Comme il peut être observé dans celle-ci, l'évolution de l'intensité relative du cuivre présente un comportement similaire à celui de l'étude précédente, où la cible était pulvérisée individuellement. Il en est de même pour l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de la tension d'autopolarisation (Figure 4.6b). Ces figures montrent donc, que de façon générale, la présence des autres espèces métalliques n'affecte pas la tendance croissante du rapport $I[Cu]/I[Ar]$ quand la puissance appliquée à la cible de cuivre augmente. La même conclusion peut être déduite pour le comportement du rendement de pulvérisation. Bien évidemment, cette évolution est toujours liée à l'élévation du potentiel accélérateur des ions d'argon résultant de l'autopolarisation.

Ainsi, une fois que le comportement individuel de l'intensité relative $I[Cu]/I[Ar]$ a été analysé, et la composition finale des couches a été déterminée par fluorescence

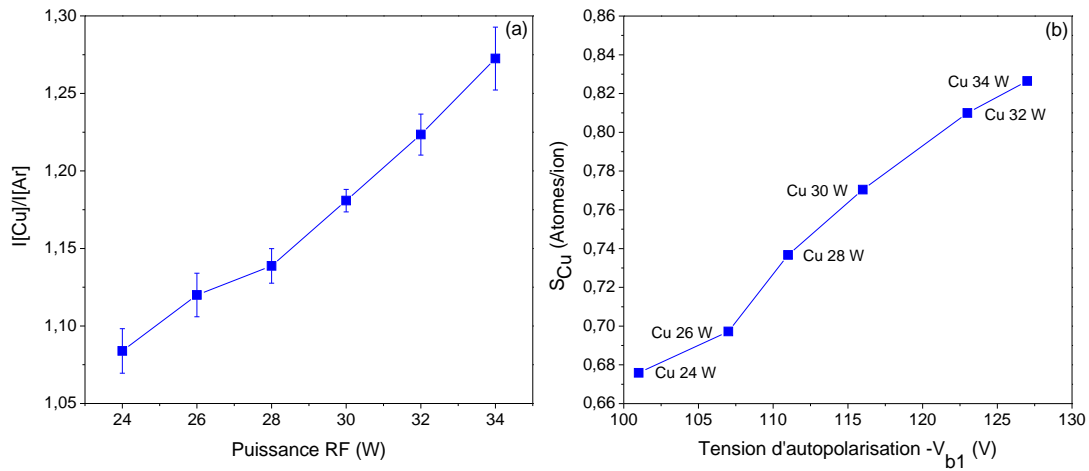


Figure 4.6.: (a) Évolution individuelle de la moyenne du rapport d'intensité relative $I[Cu]/I[Ar]$, en fonction de la puissance appliquée à la cible de cuivre. (b) Évolution du rendement de pulvérisation du cuivre, en fonction de la puissance appliquée et de la tension d'autopolarisation.

de rayons-X, la variation de l'intensité relative de l'ensemble des espèces métalliques (Y^*) peut être comparée avec la teneur en cuivre $[Cu]/([In] + [Ga])$ de la couche. L'idée est alors de pouvoir établir une relation entre les espèces détectées par SEO et la composition finale du matériau. La Figure 4.7 présente donc la relation entre l'évolution de l'intensité relative (Y^*) et l'évolution de la teneur en cuivre, en fonction de la puissance appliquée à la cible, c'est-à-dire, la relation entre les espèces détectées dans la phase plasma et la composition finale de la couche déposée.

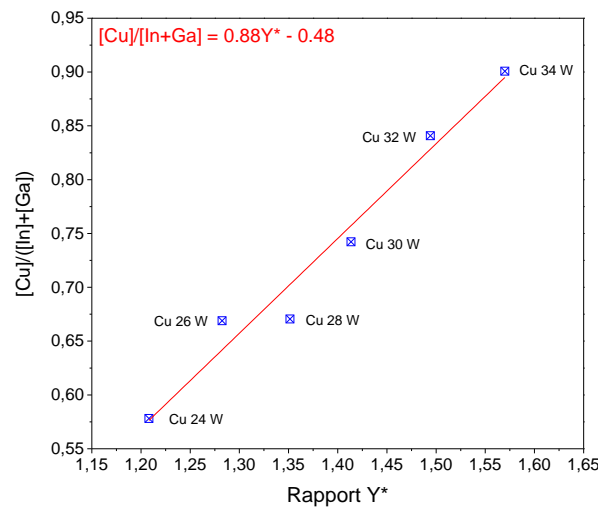


Figure 4.7.: Relation établie entre l'évolution de l'intensité relative (Y^*) et l'évolution de la teneur en cuivre, en fonction de la puissance appliquée à la cible de cuivre.

Dans un premier temps, cette figure montre la tendance linéaire établie entre la puissance appliquée et l'évolution du rapport (Y^*). Dans le même sens, il peut être observé qu'une variation totale entre 24 et 34 W est assez importante pour faire varier le rapport (Y^*) considérablement. Cette même gamme de puissances est aussi très influente sur la composition finale de la couche de CuInGa. Une variation de la teneur en cuivre entre 0,58 et 0,90 indique que pour contrôler la composition finale et pour travailler dans la gamme souhaitée ($0,75 \leq [Cu]/([In] + [Ga]) \leq 0,95$), il est impératif d'utiliser des puissances de pulvérisation très précises. Ainsi, pour pouvoir établir une corrélation entre le rapport d'intensité (Y^*) et le taux de cuivre, il convient d'utiliser une équation de suivi (Équation 4.13), obtenue à partir du fit linéaire entre ces deux paramètres.

$$[Cu]/([In] + [Ga]) = 0,88Y^* - 0,48 \quad (4.13)$$

Par ailleurs, l'évolution du rapport (Y^*) en fonction du temps de dépôt et de la puissance appliquée à la cible de cuivre (Figure 4.8), montre que l'intensité relative de l'ensemble des espèces métalliques reste presque constant pendant tout le dépôt. Ce comportement est applicable pour toutes les puissances employées. Une fois que la puissance augmente, l'intensité relative (Y^*) augmente. Il est à noter que cet effet est plus prédominant une fois le procédé est stabilisé, c'est-à-dire, après les premières minutes de dépôt.

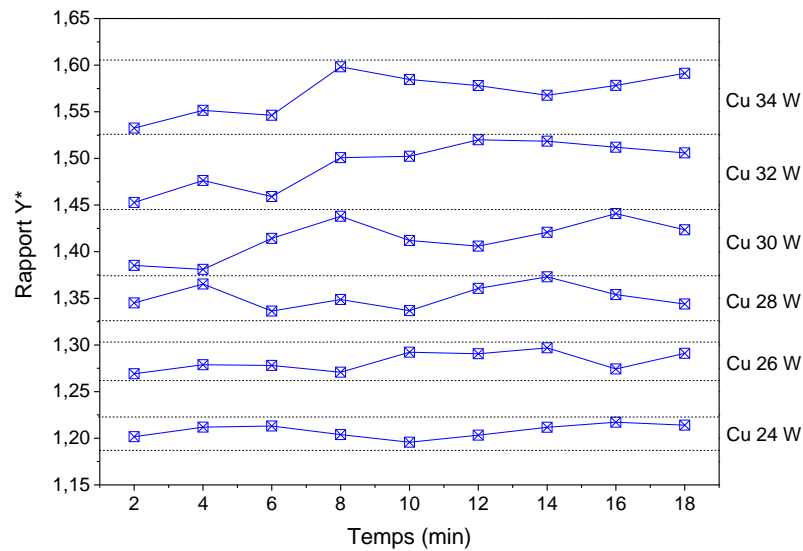


Figure 4.8.: Évolution du rapport d'intensités(Y^*), en fonction du temps de dépôt et de la puissance appliquée à la cible de cuivre.

4.3.2.2. Influence de la puissance appliquée à la cible d'indium

De la même façon que pour l'étude précédente, des analyses individuelles et collectives de l'évolution des intensités relatives ont été réalisées pour analyser l'influence de la puissance de pulvérisation appliquée à la cible d'indium. La Figure 4.9a présente donc l'évolution individuelle de l'intensité mesurée pour la raie d'indium, normalisée par la raie d'argon.

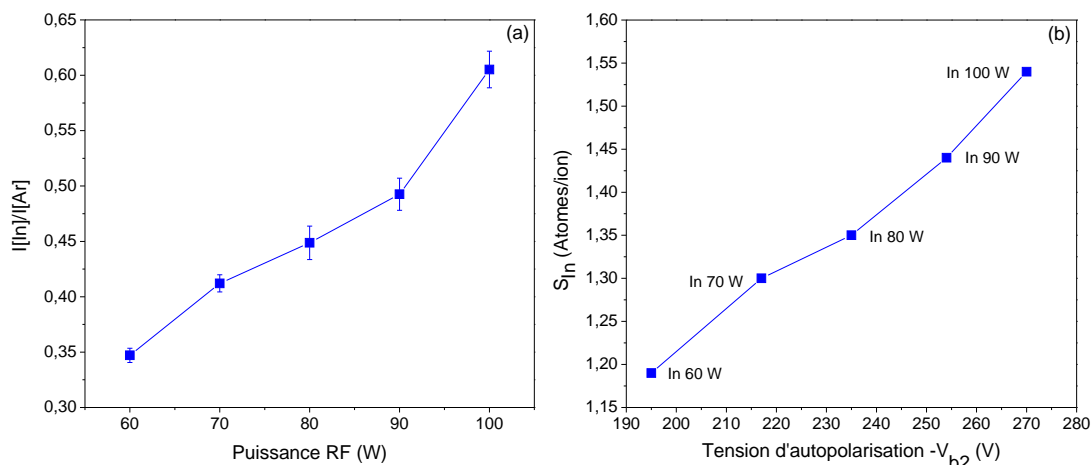


Figure 4.9.: (a) Évolution individuelle de la moyenne du rapport d'intensité relative $I[In]/I[Ar]$, en fonction de la puissance appliquée à la cible d'indium. (b) Évolution du rendement de pulvérisation de l'indium, en fonction de la puissance appliquée et de la tension d'autopolarisation.

Cette figure montre donc, la moyenne mesurée de l'intensité relative $I[In]/I[Ar]$, en fonction de la puissance appliquée à la cible d'indium. A partir de celle-ci, il est possible de constater que l'intensité relative de l'indium augmente avec la puissance appliquée à la cible. Il en est de même pour le rendement de pulvérisation (Figure 4.9b). Ces deux figures corroborent donc la conclusion antérieure, où il est établie que la présence des autres espèces métalliques dans le plasma n'affecte pas la tendance croissante du rapport d'intensité relative et du rendement de pulvérisation, quand la puissance appliquée à une cible est augmentée.

Il est à préciser que pour cette deuxième étude de co-pulvérisation des cibles métalliques il seront étudiés les rapports (Y^*) et (X^*), car la quantité d'indium est directement liée aux deux rapports de composition étudiés ($[Cu]/([In] + [Ga])$ et $[Ga]/([In] + [Ga])$).

La relation entre l'intensité relative (Y^*) et la teneur en cuivre est donc représentée dans la Figure 4.10a. Dans celle-ci, il peut être observé l'évolution décroissante du rapport (Y^*) et de la teneur en cuivre, en fonction de la puissance appliquée à la cible d'indium. Pour ce dernier cas, le taux de cuivre oscille entre 0,38 et 0,57. C'est-à-dire qu'une variation de 40 W (de 100 à 60 W) pour la cible d'indium, apporte

uniquement 19 % de plus de cuivre en composition atomique. Dans le cas précédent, où la puissance appliquée à la cible de cuivre était modifiée, une différence atomique de 32 % était obtenue avec une variation de 10 W (de 24 à 34 W). Ainsi, il peut être établi qu'une variation sur la puissance appliquée à la cible d'indium, a un effet moins significatif sur le taux final de cuivre. D'un autre côté, le fit réalisé entre le rapport d'intensité collectif (Y^*) et la teneur en cuivre, indique que la relation entre les deux paramètres est gouvernée par l'Équation 4.14.

$$[Cu]/([In] + [Ga]) = 0,75Y^* - 0,33 \quad (4.14)$$

De la même façon, la Figure 4.10b présente la relation établie entre le rapport (X^*) et la teneur en gallium. Dans ce cas, une augmentation de 40 W de puissance implique une diminution 10 % du taux de gallium. La relation entre ces deux paramètres donne lieu à l'équation suivante :

$$[Ga]/([In] + [Ga]) = 0,65X^* - 0,13 \quad (4.15)$$

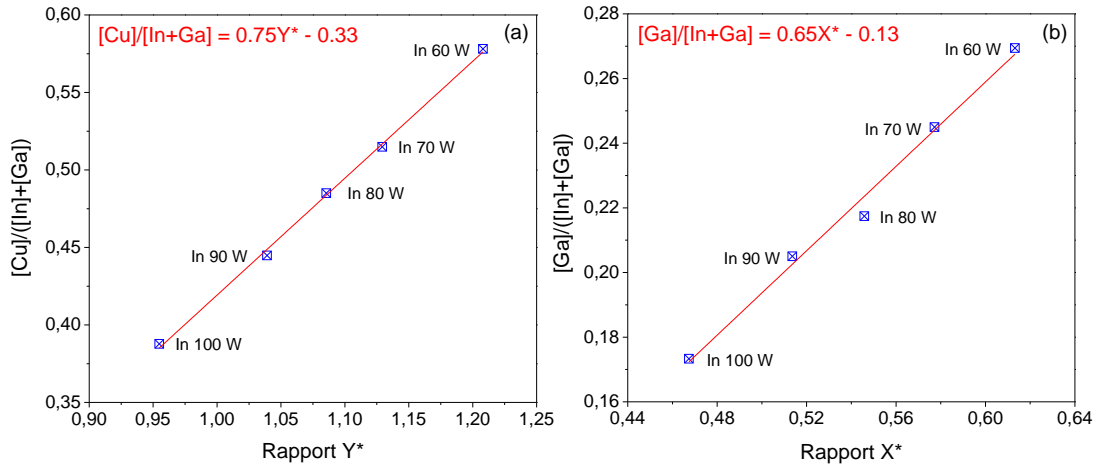


Figure 4.10.: (a) Relation établie entre l'évolution de l'intensité relative (Y^*) et l'évolution de la teneur en cuivre, en fonction de la puissance appliquée à la cible d'indium. (b) Relation établie entre l'évolution de l'intensité relative (X^*) et l'évolution de la teneur en gallium, en fonction de la puissance appliquée à la cible d'indium.

D'autre part, la Figure 4.11 et la Figure 4.12 présentent respectivement l'évolution des rapports (Y^*) et (X^*), en fonction du temps de dépôt et de la puissance appliquée à la cible d'indium. Dans la Figure 4.11, il peut être vu que le rapport (Y^*) diminue avec une augmentation de la puissance. Pour les faibles puissances, les rapports sont plus constants, avec des écart-types compris entre 0,0029 et 0,0071, pendant

qu'un effet d'homogénéité moins importante se présente pour les puissances plus élevées (≥ 80 W), avec des écart-types compris entre 0,014 et 0,024. Pour sa part, la Figure 4.12 montre que le rapport (X^*) reste invariable pendant tout le dépôt. Ce comportement est applicable pour toutes les puissances employées, avec des écart-types compris entre 0,0019 et 0,0042.

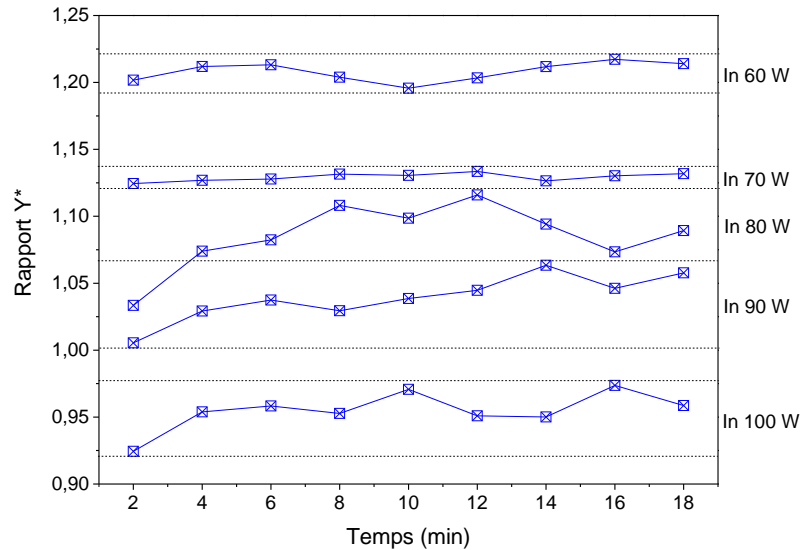


Figure 4.11.: Évolution du rapport d'intensités(Y^*), en fonction du temps de dépôt et de la puissance appliquée à la cible d'indium.

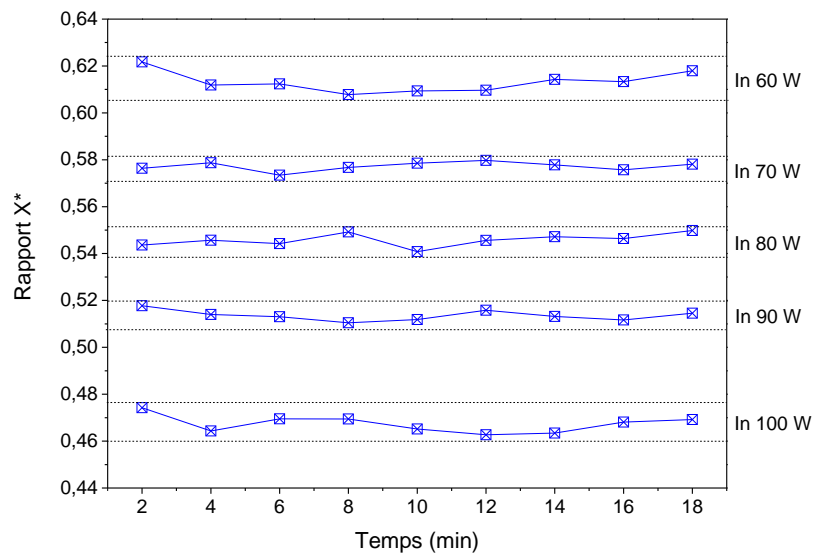


Figure 4.12.: Évolution du rapport d'intensités(X^*), en fonction du temps de dépôt et de la puissance appliquée à la cible d'indium.

Conclusion sur la co-pulvérisation des cibles métalliques

Cette deuxième étude de SEO en pulvérisation cathodique conventionnelle montre donc qu'à partir du rapport des raies d'émission, il a été possible d'obtenir des courbes d'étalonnage et de suivi in-situ de la composition et de l'homogénéité de l'épaisseur des couches minces déposées. De la même façon, il a été démontré que dans ce cas, la variation d'une raie spécifique n'est pas la conséquence de l'interaction de cette espèce donnée avec les autres espèces dans le plasma. D'autre part, cette étude de co-pulvérisation a permis de conclure qu'il est plus facile de contrôler la teneur en cuivre en faisant varier la puissance de la cible d'indium. Cette variation a un effet moins important sur la composition finale des couches, même si elle peut faire varier aussi le taux de gallium.

Ainsi, de façon générale il peut être établi que la SEO est une technique très appropriée pour le développement globale de cette étude. La maîtrise du procédé de pulvérisation cathodique conventionnelle démontre la puissance de cette technique. Cela aide à comprendre les différents phénomènes qui ont lieu à partir de la décharge et permet de corrélérer de façon globale les résultats expérimentaux avec différentes simulations.

Néanmoins, il est important de préciser que l'application d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation, où la vapeur de sélénium est utilisée comme espèce réactive, peut affecter directement la nature des surfaces des cibles et donc leur pulvérisation. En d'autres termes, la présence du sélénium dans le plasma et dans le procédé en général, peut modifier les équations de suivi, d'où l'importance d'étudier aussi le comportement des espèces présentes dans le plasma sous l'influence du sélénium.

4.4. L'étude du plasma en pulvérisation cathodique réactive ou hybride

Précédemment, dans la section 4.3, il a été étudié le comportement métallique du système. Uniquement les différentes évolutions de l'intensité relative du cuivre, de l'indium et du gallium, en fonction de la puissance appliquée et de la pression ont été traitées. Cette analyse a permis d'établir une pression de travail et une gamme de puissances à respecter pour chacune des cibles. Cependant, l'objectif final est d'utiliser le sélénium comme gaz réactif, et ainsi produire des absorbeurs de CIGS. Ainsi, l'objectif de cette section est d'étudier l'influence de l'ajout de sélénium dans le système pour pouvoir déterminer les différents régimes de pulvérisation. Cette analyse est primordiale pour maîtriser le procédé, et donc pour pouvoir déposer des couches de CIGS de bonne qualité structurale et morphologique et donc avec de bonnes propriétés optoélectroniques.

Pour les études précédentes, toutes les évolutions des différentes intensités relatives ont été tracées par rapport à la raie d'Ar (696,5 nm). Cependant, à cause de la présence du sélénium, il se forme un composé qui se dépose de façon progressive sur les parois du hublot placé devant la fibre optique. Ce composé absorbe la lumière émise par le plasma, ce qu'entraîne la diminution de l'intensité des raies enregistrées, sans diminution réelle de la densité des espèces dans le plasma. Pour cette raison, il a été choisi d'employer la raie d'argon la plus proche de chaque raie de l'élément à analyser, en supposant que l'absorption de ces deux raies était identique et qu'ainsi la présence du dépôt sur le hublot n'influence pas les rapports d'intensité. Le Tableau 4.2 présente la position des raies d'argon les plus intenses et proches de chaque élément à analyser.

Table 4.2.: Résumé de la position des raies employées pour analyser chaque élément en pulvérisation cathodique réactive, ainsi que de la position des raies d'argon les plus intenses et proches à chaque élément.

Élément étudié	Longueur d'onde (nm)	Raie d'argon (nm)	Écart (nm)
Cu	324,7	353,3	28,5
In	410,2	420,8	10,6
Ga	417,2	420,8	3,6
Se	891,9	867,6	24,3

4.4.1. Pulvérisation individuelle des cibles métalliques : détection des modes de pulvérisation

Cette première partie de l'étude du plasma en pulvérisation cathodique réactive a pour but d'analyser par SEO le comportement de chacune des cibles métalliques pendant le procédé hybride de pulvérisation/évaporation, où le sélénium est utilisé comme gaz réactif. Pour effectuer cette étude, chaque cible a été pulvérisée individuellement à une puissance fixe, pendant que la température de la cellule d'effusion de sélénium a été augmentée graduellement entre 170 et 230 °C, pour ensuite revenir à 170 °C. Les mesures de SEO ont été effectuées avec un intervalle de 10 ± 2 °C, pendant la montée et la descente en température. Les puissances employées pour pulvériser les cibles de cuivre, indium et cuivre-gallium ont été de 60, 85 et 40 W respectivement. Ces puissances ont été choisies en fonction d'une étude préliminaire, qui a permis de déterminer les possibles valeurs à utiliser pour atteindre la composition finale désirée, avec une température d'effusion fixe. La tension d'autopolarisation des cibles a également été enregistrée. La pression totale a été fixée à $7,0 \times 10^{-3}$ mbar avec un flux d'argon de 60 sccm. La température à laquelle ont été portés les substrats a été de 590 °C. Il est à noter que celle-ci est la température standard utilisée dans cette thèse, lors des dépôts de CIGS en une étape (section 5.2).

4.4.1.1. Influence de la température de la cellule d'effusion de sélénium sur la cible de cuivre

La Figure 4.13 présente les résultats obtenus dans le cas de la pulvérisation individuelle de la cible de cuivre, en mélange avec la vapeur de sélénium. Celle-ci montre donc l'évolution des intensités des raies de cuivre et de sélénium, normalisées par leur raie d'argon respective, de même que l'évolution de la tension d'autopolarisation de la cible de cuivre ($-V_{b1}$), en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion de sélénium (T_{Se}).

A partir de cette figure, il peut alors être observé que toutes les courbes de montée en température (carrés pleins) présentent une transition qui délimite trois formes de fonctionnement différents. Pour les faibles températures d'effusion ($T_{Se} \leq 180$ °C), la cible est en état élémentaire, ce qui permet une pulvérisation efficace du cuivre [88, 80]. L'intensité relative de cette espèce dans le plasma est donc importante (Figure 4.13a), pendant que l'intensité relative du sélénium est presque nulle (Figure 4.13b). A l'opposé, pour des températures plus importantes ($T_{Se} \geq 210$ °C), l'intensité relative du cuivre devient plus faible, pendant que celle du sélénium s'élève. Quand $T_{Se} \geq 210$ °C, soit il se forme un dépôt pur de sélénium en surface de la cible, soit il se forme un séléniure de cuivre, ce qui dans le deux cas réduit fortement la pulvérisation du cuivre. En même temps, il peut être établi qu'autour de ces températures, l'ensemble des parois du réacteur est empoisonné, et le sélénium se trouve d'avantage dans le plasma.

De plus, en analysant la tension d'autopolarisation $-V_{b1}$ pendant la montée en température (Figure 4.13c), il peut être observé que les transitions de cette courbe sont délimitées par la même gamme de températures. Cet effet est attribué à la modification de l'émission des électrons secondaires induite par le bombardement ionique de la cible (ISEE) [64], et corrobore donc l'empoisonnement de celle-ci. En effet, le coefficient caractéristique de cette émission, dénoté γ_{ISEE} , peut être directement relié à la tension d'autopolarisation, grâce à l'équation de Thornton [89, 87, 90] :

$$V_{min} = \frac{W_0}{\gamma \varepsilon_i \varepsilon_e} \quad (4.16)$$

où W_0 est l'énergie d'ionisation effective, ε_i le rendement de collecte d'ions, ε_e la fraction maximale du nombre d'ions V_{min}/W_0 réalisée en moyenne par l'électron primaire, avant qu'il soit perdu dans le système ; et γ le rendement effectif de l'émission des électrons secondaires. Ce dernier est le produit du coefficient γ_{ISEE} et de la probabilité d'ionisation du gaz effectif E .

Le coefficient γ_{ISEE} est donc relié de façon inversement proportionnelle à la tension d'autopolarisation et d'après Depla *et al.* [91, 90], ce coefficient dépend de plusieurs paramètres, mais principalement de l'état de la surface de la cible et donc du composé

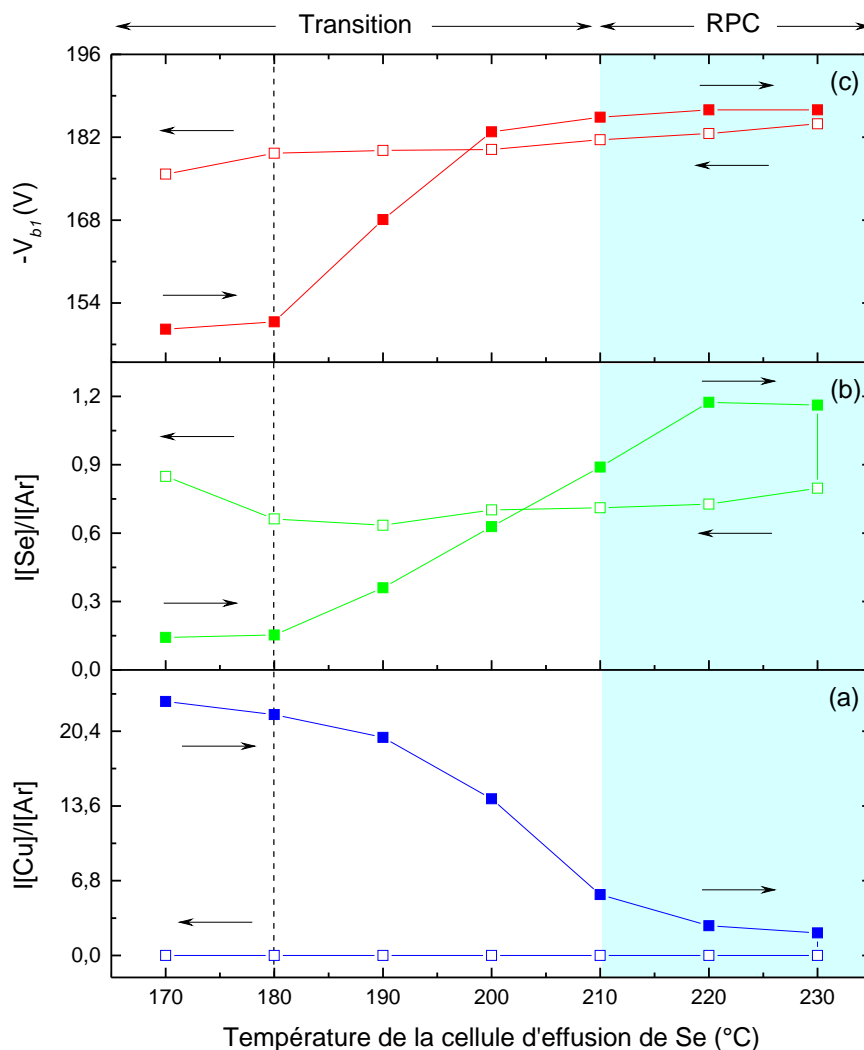


Figure 4.13.: Évolution des rapports $I[Cu]/I[Ar]$ et $I[Se]/I[Ar]$ en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à l'intensité relative du cuivre et (b) à l'intensité relative du sélénium. (c) Évolution de la tension d'autopolarisation de la cible de cuivre ($-V_{b1}$) en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. Les points de montée en température sont représentés par des carrés pleins et le procédé inverse par des carrés vides.

stoechiométrique que se forme en surface. Ainsi, une baisse du coefficient γ_{ISEE} diminue la densité électronique dans le plasma. La tension d'autopolarisation $-V_{b1}$ augmente alors avec la formation de ce composé.

D'autre part, lors de la descente en température (carrés vides), la tension d'autopolarisation $-V_{b1}$ et les intensités relatives du cuivre $I[Cu]/I[Ar]$ et du sélénium $I[Se]/I[Ar]$ doivent retrouver leur valeur initiale, pour ainsi déterminer la courbe d'hystérésis caractéristique du système de pulvérisation cathodique réactive. Cependant, quand la température de la cellule d'effusion diminue, la tension d'autopolari-

sation et les intensités relatives du cuivre et du sélénium restent constantes. En effet, la température de 590 °C, à laquelle est porté le substrat, et la proximité de celui-ci avec le sommet de la cellule d'effusion, empêchent d'avoir un contrôle absolu sur la descente en température de la cellule. Ainsi, la courbe d'hystérésis caractéristique du système n'est pas complètement établie. Toutefois, le limite entre le régime de transition et le régime de composé (RPC) peut être différencié. Dans le cas de la pulvérisation individuelle de la cible de cuivre, en mélange avec la vapeur de sélénium, il peut être donc établi que le système est en RPC quand $T_{Se} \geq 210$ °C.

4.4.1.2. Influence de la température de la cellule d'effusion de sélénium sur la cible d'indium

Le même type de mesures a été effectué dans le cas de la pulvérisation individuelle de la cible d'indium. Dans cette étude, ont été donc analysées l'évolution de l'intensité relative des raies d'indium et de sélénium, et l'évolution de la tension d'autopolarisation de la cible d'indium ($-V_{b2}$). Ces évolutions sont représentées sur la Figure 4.14.

Ainsi, de façon identique à l'étude du comportement de la cible de cuivre, sur cette figure il est possible d'observer que toutes les courbes de montée en température (carrés pleins) présentent une transition qui délimite trois formes de fonctionnement différentes. Les températures que délimitent ces zones peuvent également être identifiées. Quand la température $T_{Se} \leq 180$ °C, la cible est en état élémentaire et une pulvérisation efficace de l'indium peut être établie. La Figure 4.14a et la Figure 4.14b montrent qu'avant cette température de 180 °C, l'intensité relative de l'indium est importante, pendant que l'intensité relative du sélénium est nulle. D'autre part, en observant le comportement de la tension d'autopolarisation et celui de l'intensité relative du sélénium, il peut être établi que le système bascule en RPC pour les températures $T_{Se} \geq 210$ °C.

D'un autre côté, lors de la descente en température, les résultats présentent le même comportement que dans le cas de la cible de cuivre. La tension d'autopolarisation reste quasi constante ; l'intensité relative du sélénium diminue, mais présente toujours des valeurs assez élevées indiquant la forte présence de sélénium ; et l'intensité relative de l'indium $I[\text{In}]/I[\text{Ar}]$ reste nulle. Ainsi, quand la cible d'indium est pulvérisée individuellement, en mélange avec la vapeur de sélénium, il peut être établi que celle-ci s'empoisonne pour des températures d'effusion proches à 210 °C. De la même façon, il peut être conclu que cette cible reste empoisonnée quand la température T_{Se} diminue.

4.4.1.3. Influence de la température de la cellule d'effusion de sélénium sur la cible de cuivre-gallium

Le comportement de la cible de cuivre-gallium pendant le procédé hybride de pulvérisation/évaporation, où le sélénium est utilisé comme agent réactif, est présenté

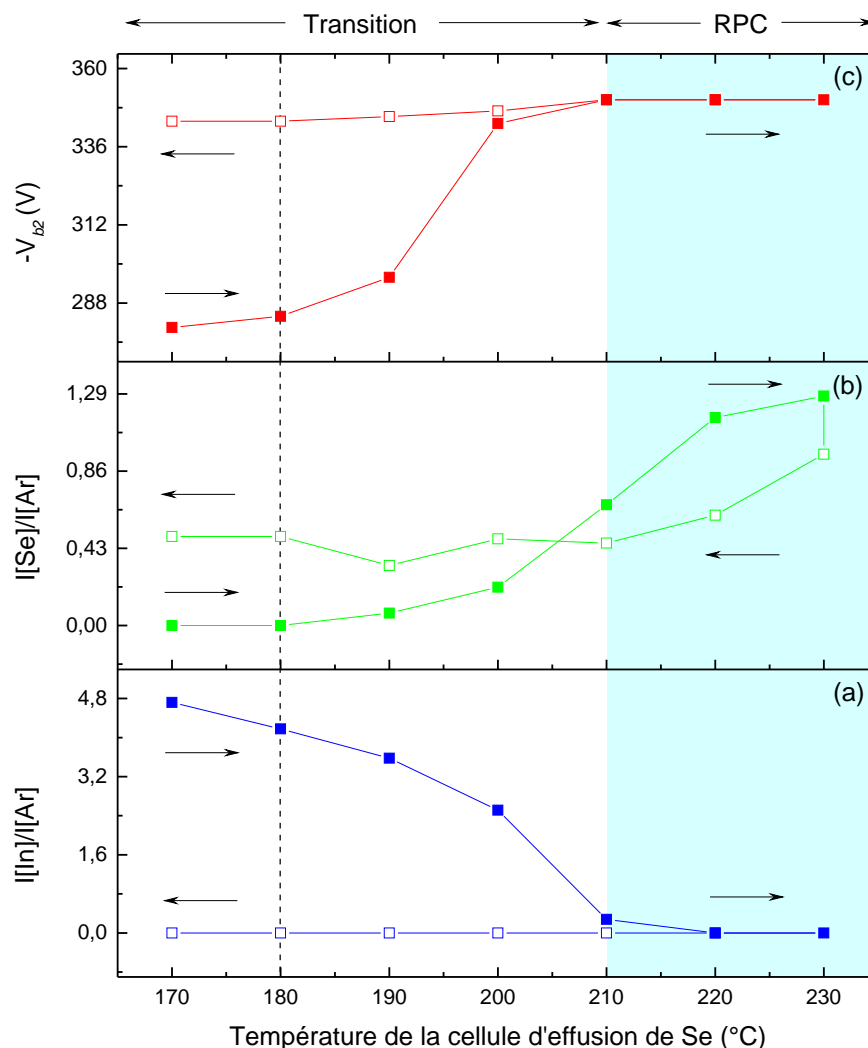


Figure 4.14.: Évolution des rapports $I[\text{In}]/I[\text{Ar}]$ et $I[\text{Se}]/I[\text{Ar}]$ en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à l'intensité relative de l'indium et (b) à l'intensité relative du sélénium. (c) Évolution de la tension d'autopolarisation de la cible d'indium ($-V_{b2}$) en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. Les points de montée en température sont représentés par des carrés pleins et le procédé inverse par de carrés vide.

sur la Figure 4.15. Cette figure représente l'évolution de l'intensité relative des raies de cuivre, de gallium et de sélénium, ainsi que l'évolution de la tension d'autopolarisation de la cible de cuivre-gallium ($-V_{b3}$). A partir de celle-ci, il est possible d'observer que les courbes des intensités relatives pendant la montée en température (carrés pleins), présentent de la même façon qu'auparavant, une transition qui délimite trois formes de fonctionnement. En effet, quand la température $T_{Se} \leq 180$ °C, la cible est dans un état élémentaire et les intensités relatives du cuivre et du gallium sont importantes (Figure 4.15a et Figure 4.15b). En même temps l'intensité

relative du sélénium reste nulle (Figure 4.15c). A l'opposé, quand les températures $T_{Se} \geq 210$ °C, les intensités des espèces métalliques $I[Cu]/I[Ar]$ et $I[Ga]/I[Ar]$ décroissent fortement, et $I[Se]/I[Ar]$ s'élève. Il est à remarquer qu'à la différence de l'intensité relative du cuivre, l'intensité relative du gallium ne devient jamais nulle quand la température $T_{Se} \geq 210$ °C. En conséquence, lorsque le système bascule en RPC, le cuivre qui compose la cible semble s'empoisonner de façon plus importante que le gallium.

D'autre part, la Figure 4.15d montre que la tension d'autopolarisation ($-V_{b3}$) présente une évolution différente à celle des cibles étudiées précédemment. Celle-ci augmente de façon constante à partir des faibles températures d'effusion ($T_{Se} = 150$ °C), jusqu'à la limite entre le régime de transition et le RPC ($T_{Se} = 210$ °C). Après ce changement de régime de pulvérisation, la tension d'autopolarisation décroît, au lieu de rester stable comme pour les études précédentes. Ce comportement est attribué à la composition binaire de la cible et pourrait indiquer un changement de la composition à la surface de celle-ci, par un empoisonnement préférentiel du cuivre.

Pour le retour, quand la température de la cellule d'effusion diminue (carrés vides), les intensités relatives $I[Cu]/I[Ar]$ et $I[Ga]/I[Ar]$ restent nulles, pendant que l'intensité relative du sélénium $I[Se]/I[Ar]$ diminue d'une façon importante. De son côté, la tension d'autopolarisation augmente linéairement, pour revenir à la valeur obtenue à 210 °C, lors de la montée en température.

Ainsi, une fois l'étude de la détection de modes de pulvérisation des cibles métalliques est réalisée, il reste à déterminer si lors du régime de pulvérisation de composé, les cibles sont empoisonnées par un sélénure ou par la formation d'un dépôt de sélénium. D'où l'intérêt de réaliser une analyse de composition élémentaire.

4.4.1.4. Analyses de la composition des cibles métalliques après avoir atteint le RPC

Des mesures de composition élémentaire par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) ont été menées pour pouvoir obtenir des informations sur l'empoisonnement des cibles métalliques. Pour cela, des dépôts en pulvérisation cathodique conventionnelle ont été réalisés pour chacune des cibles, avant et après leur empoisonnement par évaporation de sélénium. Les conditions de travail employées pour la réalisation de ceux-ci, telles que la puissance de pulvérisation, la pression totale et le flux d'argon ont été les mêmes que pour la détection des modes de pulvérisation. Le temps de dépôt a été fixé à 10 minutes. Pour ces tests, les couches ont été déposées sur des substrats de carbone-vitreux, afin d'éviter le chevauchement des signaux RBS des constituants des films minces déposées avec celui du substrat. Il est à noter que la température d'effusion employée pour empoisonner les cibles a été de 230 °C.

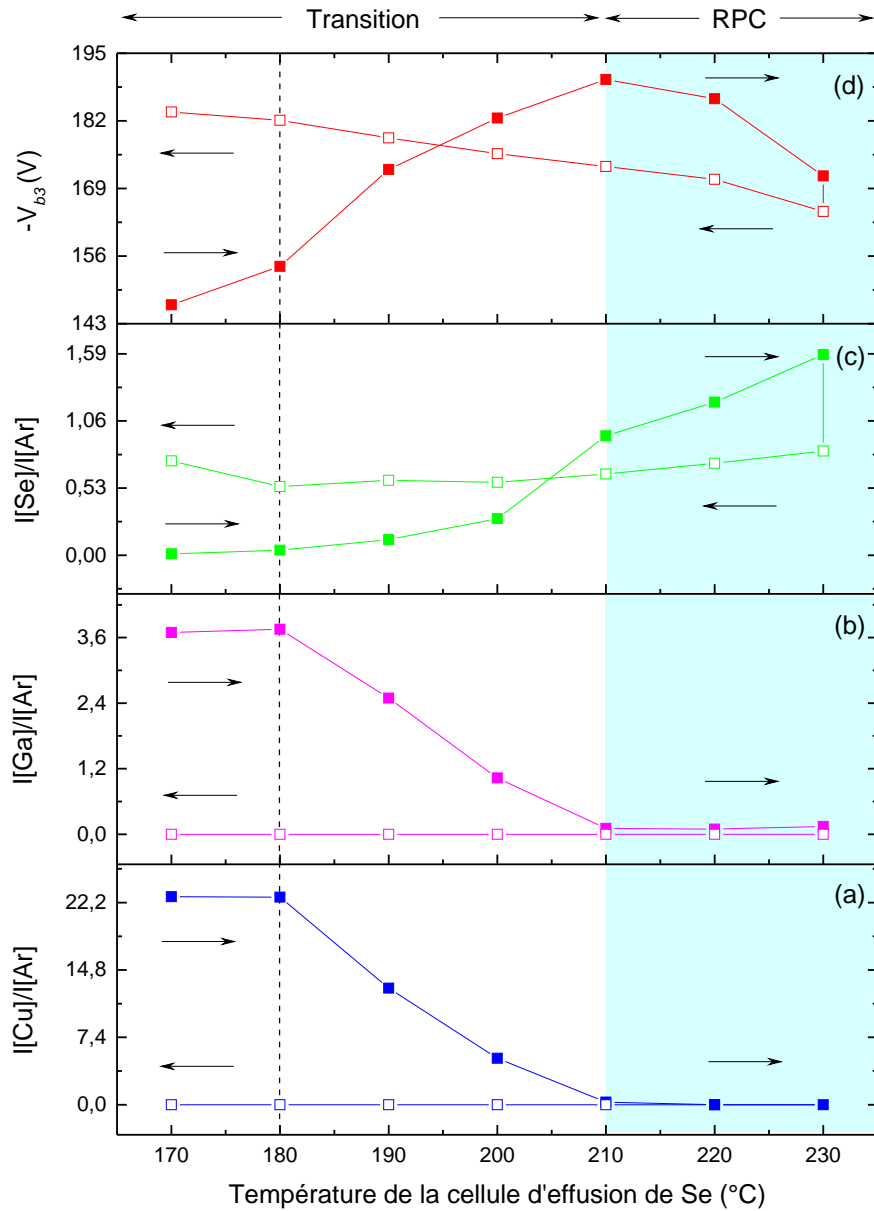


Figure 4.15.: Évolution des rapports $I[\text{Cu}]/I[\text{Ar}]$, $I[\text{Ga}]/I[\text{Ar}]$ et $I[\text{Se}]/I[\text{Ar}]$ en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à l'intensité relative du cuivre, (b) à l'intensité relative du gallium et (c) à l'intensité relative du sélénium. (d) Évolution de la tension d'autopolarisation de la cible de cuivre-gallium ($-V_{b3}$) en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. Les points de montée en température sont représentés par des carrés pleins et le procédé inverse par de carrés vides.

Le Tableau 4.3 présente les résultats de composition élémentaire obtenus avant et après l'empoisonnement des cibles et donc avant et après l'évaporation du sélénium. Ces résultats montrent que la cible d'indium est bien empoisonnée après une pulvé-

Table 4.3.: Résumé des résultats de composition élémentaire obtenus avant et après le dépôt hybride de pulvérisation/évaporation.

Cible d'Indium	Dépôt avant l'évaporation du Se	Dépôt après l'évaporation du Se
% In	100	74
% Se	0	26

Cible de Cuivre	Dépôt avant l'évaporation du Se	Dépôt après l'évaporation du Se
% Cu	98,9	81
% Se	1,1	19

Cible de Cu-Ga	Dépôt avant l'évaporation du Se	Dépôt après l'évaporation du Se
% Cu	46	38
% Ga	54	56,4
% Se	0	5,4

risation avec $T_{Se}=230$ °C. Le pourcentage de 26 % de sélénium indique la présence d'un séléniure à sa surface et non celle d'un dépôt de sélénium. De la même façon, les mesures effectuées sur la couche de cuivre déposée après l'empoisonnement, corroborent la formation d'un séléniure. Une composition élémentaire de 19 % de sélénium peut être observée dans ce cas. Pour sa part, la couche de cuivre déposée avant l'empoisonnement présente 1 % de sélénium. La présence de cette faible quantité de sélénium est attribuée aux dépôts et tests préliminaires effectués pour la calibration de la cellule d'effusion, et indiquent que la cible de cuivre présente toujours un léger empoisonnement. Finalement, les analyses sur la cible de cuivre-gallium montrent que pour une cible propre, le rapport Ga/Cu est égal à 1,17, et après l'évaporation de sélénium, ce rapport monte à 1,48, avec 5,4 % de sélénium. Ceci indique une présence de gallium plus importante dans le dépôt et va dans le sens d'un empoisonnement préférentiel du cuivre. Ce résultat est en accord avec l'intensité relative de cuivre, laquelle devient nulle à 210 °C, alors que celle de gallium reste non nulle.

De ce fait, il peut être établi que toutes les cibles métalliques en régime de pulvérisation de composé sont empoisonnées par un séléniure et non par la formation d'un dépôt de sélénium. Il peut être aussi dit qu'il existe un empoisonnement préférentiel du cuivre, qui réagit de façon plus importante avec le sélénium, dans le cas de la cible de cuivre-gallium.

4.4.1.5. Influence de la température de la cellule d'effusion de sélénium sur la cible de gallium-sélénium

De la même façon que pour les cibles métalliques, la cible binaire de gallium-sélénium a été analysée par SEO pendant le procédé hybride de pulvérisation/évaporation,

pour ainsi déterminer ses modes de fonctionnement. Pour cette analyse, la cible a été pulvérisée à une puissance fixe de 86 W, pendant que la température de la cellule d'effusion du sélénium a été augmentée graduellement entre 170 et 250 °C, pour ensuite revenir à 170 °C. Dans ce cas, la température appliquée au substrat a été de 400 °C. Il est à remarquer que cette nouvelle température de chauffage est celle utilisée aux conditions standards dans cette thèse, pour pulvériser initialement la cible de gallium-sélénium, lors des dépôts de CIGS en trois étapes (section 5.3). La pression totale est restée à 7×10^{-3} mbar et le flux d'argon à 60 sccm.

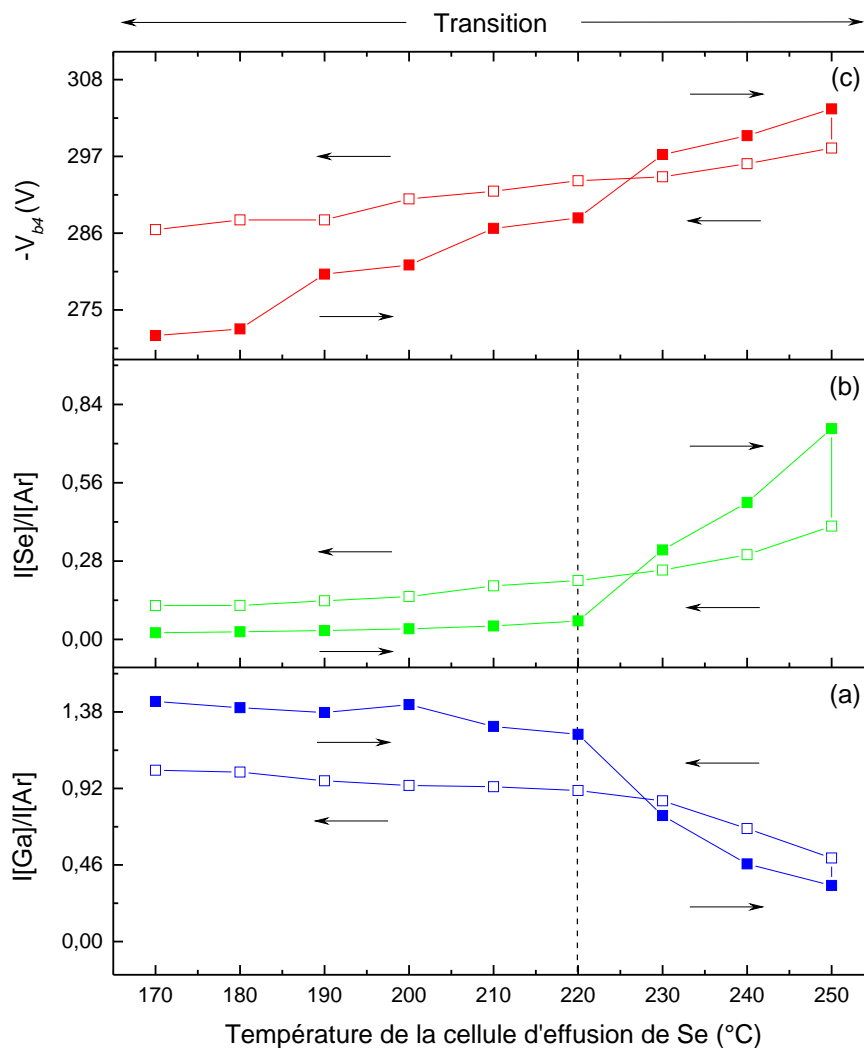


Figure 4.16.: Évolution des rapports $I[\text{Ga}]/I[\text{Ar}]$ et $I[\text{Se}]/I[\text{Ar}]$ en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à l'intensité relative du gallium et (b) à l'intensité relative du sélénium. (c) Évolution de la tension d'autopolarisation de la cible de gallium-sélénium ($-V_{b4}$) en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. Les points de montée en température sont représentés par des carrés pleins et le procédé inverse par de carrés vides.

Le fonctionnement de la cible de gallium-sélénium établi pendant le procédé hybride de pulvérisation/évaporation est tracé sur la Figure 4.16. Celle-ci montre donc l'évolution des intensités des raies de gallium et de sélénium, normalisées par leur raie d'argon respective, de même que l'évolution de la tension d'autopolarisation de la cible de cuivre ($-V_{b4}$), en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion de sélénium (T_{Se}).

La cible est en état élémentaire et pulvérisée de façon plus efficace quand $T_{Se} \leq 220$ °C. Au delà de cette température, le intensité relative du gallium $I[Ga]/I[Ar]$ diminue, pendant que l'intensité du sélénium $I[Se]/I[Ar]$ augmente. Cependant, à la différence des études antérieures, $I[Ga]/I[Ar]$ n'atteint pas le point zéro à la température maximale étudiée (250 °C). De la même façon, $I[Se]/I[Ar]$ ne parvient pas à se stabiliser, et le RPC ne s'établit pas. D'autre part, en analysant le comportement de la tension d'autopolarisation, il peut être observé que celle-ci évolue à partir de 180 °C (Figure 4.16c). Cette évolution démontre la pulvérisation préférentielle du sélénium qui compose la cible et donc le changement de composition en surface bien avant de son empoisonnement (cf. Figure 4.4).

D'un autre côté, lors de la descente en température (carrés vides), l'intensité relative du gallium $I[Ga]/I[Ar]$ revient presque à son état initial. Ce phénomène est plus flagrant pour l'intensité relative du sélénium $I[Se]/I[Ar]$, laquelle diminue fortement pour les premiers points de température en descente, et après revient quasiment à zéro pour les températures T_{Se} inférieures à 200 °C. De son côté, la tension d'autopolarisation diminue légèrement, mais de façon constante. Celle-ci n'atteint pas son état de départ.

Conclusion sur la pulvérisation individuelle des cibles métalliques en condition réactive

Ainsi, de façon générale il peut être conclu que toutes les cibles présentent différents modes de pulvérisation, qui sont directement reliés à la température appliquée à la cellule d'effusion, et donc au flux total de sélénium. Ces modes de pulvérisation se délimitent en fonction de l'état de cibles et indiquent si celles-ci se trouvent dans un état élémentaire ou empoisonnés. Dans cette étude, les températures d'effusion qu'ont délimité les modes de pulvérisation des cibles métalliques ont été les mêmes pour les trois cibles, ce qui indique que celles-ci présentent des modes de pulvérisation similaires. Il peut aussi être établi que chaque élément composant une cible binaire réagit de façon individuelle aux perturbations établies dans le procédé et à montré donc l'effet de l'empoisonnement préférentiel.

De la même façon, cette première partie de l'étude du plasma en pulvérisation cathodique réactive a permis de déduire qu'une fois le système atteint le RPC, les cibles restent empoisonnées. Il a été donc démontré qu'il est nécessaire de bien pré-pulvériser les cibles avant chaque dépôt, pour ainsi effectuer un désempoisonnement effectif et retirer tout le sélénium déposé à la surface des cibles métalliques.

4.4.2. Co-pulvérisation des cibles métalliques : détection des modes de pulvérisation et corrélation avec la composition

Comme il a été expliqué auparavant, l'objectif principal de cette thèse est de déposer tous les éléments que forment l'absorbeur de CIGS à partir d'un seul procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation, c'est-à-dire, que l'analyse du comportement individuel de chacune des cibles en condition réactive, doit être complétée pour une analyse où toutes les cibles sont pulvérisées au même temps. En effet, la présence de plusieurs espèces dans ce type de procédé peut modifier les régimes de pulvérisation de chacune des cibles d'une façon considérable et donc modifier le procédé et la nature des couches obtenues.

Ainsi, l'idée de cette dernière étude in-situ par SEO est de déterminer l'influence de la température appliquée à la cellule d'effusion de sélénium lors de la pulvérisation en simultanée de toutes les cibles. Pour cela, les cibles de cuivre, d'indium et de cuivre-gallium ont été co-pulvérisées à une puissance fixe, pendant que la température de la cellule d'effusion du sélénium a été augmentée graduellement entre 150 et 230 °C, et après diminuée. Les mesures de SEO ont été effectuées avec un intervalle de 10 ± 2 °C, pendant la montée et la descente en température. Les puissances employées pour pulvériser les cibles ont été de 32, 85 et 42 W respectivement. La pression totale a été fixée à $7,0 \times 10^{-3}$ mbar avec un flux d'argon de 60 sccm. Il est important de remarquer que pour cette étude de co-pulvérisation en condition réactive, lors de la descente en température, la température d'effusion minimale obtenue a été de 180 °C, ceci est dû à la forte température employée pour chauffer le substrat (590 °C) et la pulvérisation en simultanée des cibles. En effet, la forte température établie dans l'ensemble du réacteur lors du dépôt hybride de co-pulvérisation évaporation, et la proximité des sources et du porte-substrat avec la cellule d'effusion ne permet pas à celle-ci de descendre plus en température.

4.4.2.1. Co-pulvérisation des cibles métalliques de cuivre, d'indium et de cuivre-gallium

La Figure 4.17 présente les résultats de SEO obtenus dans le cas de la co-pulvérisation des cibles métalliques, en mélange avec la vapeur de sélénium. Celle-ci montre donc l'évolution de l'intensité relative des raies de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium, en fonction de la température T_{Se} .

Sur cette figure, il est possible d'observer que les courbes des intensités relatives pendant la montée en température (carrés pleins), présentent de la même façon que pour les cibles individuelles, une transition qui délimite trois formes de fonctionnement. Quand la température $T_{Se} \lesssim 170$ °C, les cibles sont en état élémentaire et les intensités des espèces métalliques sont importantes (Figure 4.17a, Figure 4.17b et Figure 4.17c) ; en même temps, l'intensité relative du sélénium est nulle (Figure 4.17d). A l'opposé, quand la température $T_{Se} \geq 210$ °C, les intensités relatives des espèces

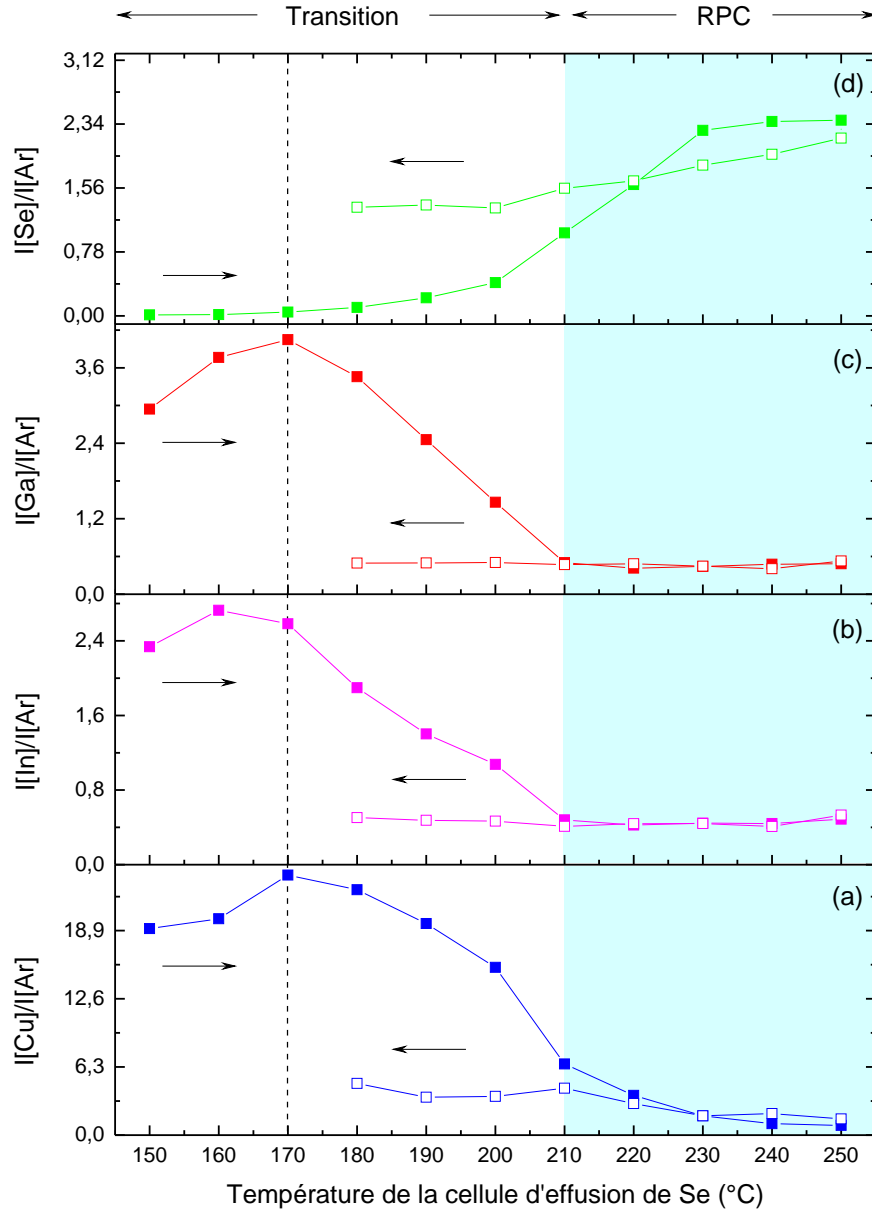


Figure 4.17.: Évolution des rapports $I[\text{Cu}]/I[\text{Ar}]$, $I[\text{In}]/I[\text{Ar}]$, $I[\text{Ga}]/I[\text{Ar}]$ et $I[\text{Se}]/I[\text{Ar}]$ en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à l'intensité relative du cuivre, (b) à l'intensité relative de l'indium, (c) à l'intensité relative du gallium et (d) à l'intensité relative du sélénium. Les points de montée en température sont représentés par des carrés pleins et le procédé inverse par de carrés vides.

métalliques décroissent fortement, et l'intensité relative du sélénium augmente. Lors de la descente en température (carrés vides), l'intensité relative des espèces métalliques reste quasi-nulle, et l'intensité $I[\text{Se}]/I[\text{Ar}]$ diminue, mais reste élevée dans la zone du régime de transition.

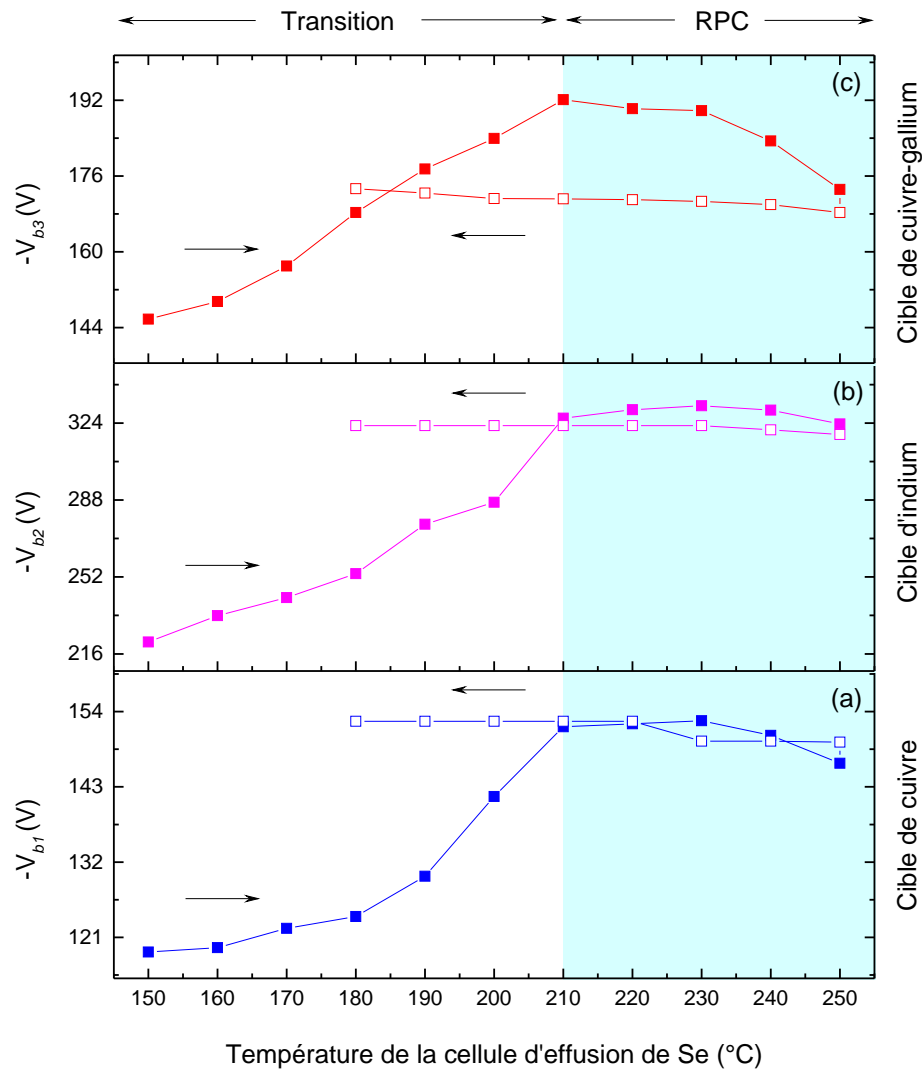


Figure 4.18.: Évolution des tensions d'autopolarisation des cibles métalliques, en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à l'évolution de la tension de la cible de cuivre, (b) à l'évolution de la tension de la cible d'indium et (c) à l'évolution de la tension de la cible de cuivre-gallium. Les points de montée en température sont représentés par des carrés pleins et le procédé inverse par de carrés vides.

La Figure 4.18 présente l'évolution des tensions d'autopolarisation de chacune des cibles. Dans celle-ci, $-V_{b1}$, $-V_{b2}$ et $-V_{b3}$ représentent respectivement les tensions d'autopolarisation établies pour les cibles de cuivre, d'indium et de cuivre-gallium. Le comportement pendant la montée en température (carrés pleins) de ces tensions est similaire au comportement établi lors du procédé de pulvérisation individuelle. Les tensions augmentent en permanence pour les températures $T_{Se} \leq 210$ °C (lors de la transition). Au delà de cette température les tensions d'autopolarisation des

cibles de cuivre et d'indium se stabilisent, et la tension d'autopolarisation de la cible de cuivre-gallium décroît. Par ailleurs, lors de descente en température, les valeurs des tensions d'autopolarisation restent quasi-constantes.

Conclusion sur la co-pulvérisation des cibles métalliques en condition réactive

Il peut alors être établi que lorsque les cibles métalliques sont co-pulvérisées, en mélange avec la vapeur de sélénium, celles-ci s'empoisonnent pour des températures d'effusion proches à 210 °C. Ainsi, il peut être conclu que la totalité du système est en RPC à la même température T_{Se} que pour les cibles individuelles. Il peut être aussi déduit que quand la température d'effusion diminue, les cibles restent empoisonnées. Cependant, il est à remarquer que les intensités relatives des espèces métalliques ne deviennent jamais nulles. Ceci indique que lorsque les trois cibles sont co-pulvérisées, leur empoisonnement est moins important que lorsque celles-ci sont pulvérisées de façon individuelle.

4.4.2.2. Influence de la température de la cellule d'effusion de sélénium sur la composition finale des absorbeurs

Des mesures de composition atomique par fluorescence de rayon-X ont également été réalisées afin d'analyser l'influence de la température T_{Se} sur la composition finale des absorbeurs de CIGS. Pour cela, 4 dépôts ont été réalisés à différentes températures (170, 190, 210 et 230 °C). Les valeurs des puissances de pulvérisation, de la pression totale, du flux d'argon et de la température du porte-substrat, ont été les mêmes que pour le cas précédent. Le temps de dépôt de chaque absorbeur a été de 90 minutes, et les substrats employés ont été de Mo/verre.

Table 4.4.: Résultats de la composition atomique des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes températures d'effusion. Ces résultats ont été obtenus à partir d'une analyse par fluorescence de rayon-X.

T_{Se} (°C)	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	$[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))$
170	23,58	12,86	8,35	55,20	1,11	0,39	1,27
190	27,54	8,67	7,82	55,97	1,67	0,47	1,45
210	29,84	7,01	6,59	56,56	2,20	0,48	1,60
230	38,00	0,41	3,25	58,33	10,48	0,89	2,39

Le Tableau 4.4 présente les résultats de composition atomique de chaque absorbeur, ainsi que les différents rapports de composition obtenus en fonction de la température T_{Se} appliquée. Ce tableau montre que la composition en indium des absorbeurs déposés avec une température $T_{Se} = 170, 190$ et 210 diminue lorsque la température d'effusion augmente. Pour sa part, les compositions en cuivre, en gallium et

en sélénium restent presque constantes pour ces trois dépôts. Ceci indique l'empoisonnement partiel de la cible d'indium autour de ces températures et démontre que le rendement de pulvérisation de l'indium provenant d'un composé d' In_2Se_3 , formé lors du RPC, est moins importante que le rendement de pulvérisation de l'indium provenant d'une cible pure. Les simulations SRIM effectuées pour estimer ces valeurs indiquent que le rendement de pulvérisation d'une cible pure d'indium est de 0,70 atomes/ion, alors que celui de l'indium provenant d'une cible empoisonnée est de 0,25 atomes/ion (0,42 atomes/ion pour le Se). Il est à noter que ces valeurs sont calculées en utilisant une énergie fixe de 100 eV.

Par ailleurs, lors du passage entre 210 et 230 °C, la composition en indium et en gallium deviennent très fiables, ce qui provoque l'augmentation du cuivre et du sélénium. Ceci indique une présence plus importante de cuivre lors du RPC. Les calculs de rendement de pulvérisation effectués pour analyser ce comportement corroborent qu'une cible de cuivre pure produit 0,65 atomes/ion (à 100 eV) et un cible composé de Cu_2Se produit 0,38 atomes/ion. Ainsi, il peut être établi que lors du RPC, la différence entre les rendements de pulvérisation de la cible de cuivre est beaucoup moins importante que celle-ci produit pour la cible d'indium. Dans ce cas, pour un énergie de 100 eV, la différence pour la cible de cuivre est de 0,27 atomes/ion, tandis que celle de la cible d'indium est de 0,45 atomes/ion. D'autre part, pour une cible de cuivre-gallium pure, un rendement de 0,29 atomes/ion et un rendement de 0,34 atomes/ion peuvent être retrouvés pour le cuivre et pour le gallium respectivement ; alors que pour une cible empoisonné, les valeurs du rendement de pulvérisation sont de 0,10 atomes/ion pour le cuivre et de 0,15 atomes/ion pour le gallium. Ce qui corrobore empoisonnement préférentiel du cuivre pour cette cible.

Les valeurs des rapport de composition montrent ainsi que les teneurs en cuivre, en gallium et sélénium augmentent légèrement, lorsque la température T_{Se} appliquée pour déposer les absorbeurs de CIGS varie entre 170 et 210 °C. Ceci est uniquement lié à la diminution de la composition en indium. En revanche, lors que l'absorbeur est déposé avec une température $T_{Se} = 230$ °C, les teneurs en cuivre, et gallium et en sélénium augmentent fortement, car le concentration en indium et en gallium décroissent pour devenir quasi nulles. La Figure 4.19 montre l'influence de la température T_{Se} sur la composition des absorbeurs, et met en évidence le variation abrupte de composition, à la limite entre la zone de transition et le RPC.

La Figure 4.20 présente l'évolution des rapports de composition $y = [\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ et $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ en fonction des rapports (Y^*) et (X^*) (cf. Équation 4.11 et Équation 4.12), de même que l'évolution du rapport $s = [2\text{Se}]/([\text{Cu}]+3([\text{In}]+[\text{Ga}]))$ en fonction du rapport (S^*) (Équation 4.17).

$$S^* = (I[2\text{Se}]/I[\text{Ar}])/((I[\text{Cu}]/I[\text{Ar}]) + 3((I[\text{In}]/I[\text{Ar}]) + (I[\text{Ga}]/I[\text{Ar}])) \quad (4.17)$$

Cette figure montre que pour la corrélation entre le teneur en sélénium et le rapport (S^*) (Figure 4.20a), il se produit une relation linéaire. Cette évolution est due au fait

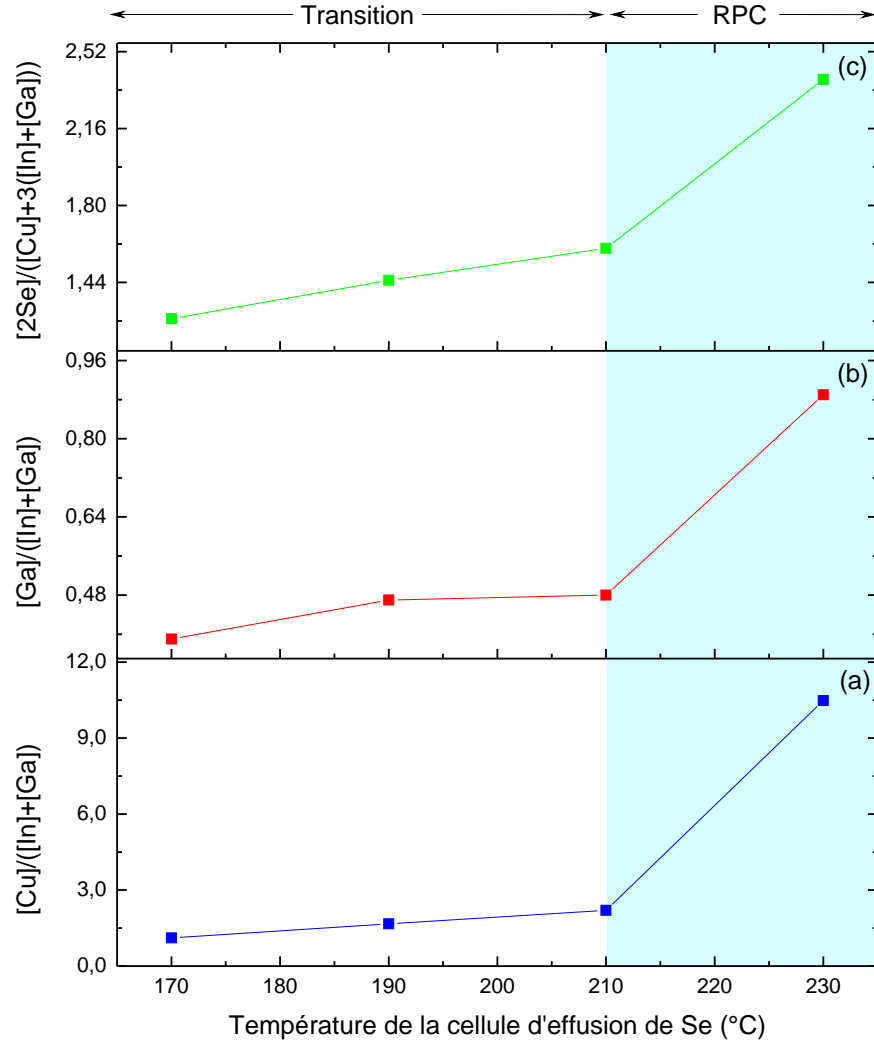


Figure 4.19.: Évolution de la composition atomique des absorbeurs de CIGS en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion. (a) Correspond à la teneur en cuivre, (b) à la teneur en gallium et (c) à la teneur en sélénium.

que cette espèce est justement le gaz réactif employé pour produire les absorbeurs. Toutefois, pour les rapports y et x (Figure 4.20b et Figure 4.20c), il existent deux zones qui correspondent à la transition vers le RPC. Ainsi, pour les températures $T_{Se} \leq 210$ °C, il peut être observé que la corrélation entre la composition atomique et les espèces détectées par SEO est très bonne. Le rapport x varie peu dans le film, comme pour le rapport (X^*) . De son côté, le rapport y augmente linéairement avec (Y^*) . Par contre, lorsque $T_{Se} = 230$ °C, il se présente une rupture de pente, qui est lié à un changement important du comportement du plasma (densité et température électronique importants) lors du passage en RPC [92].

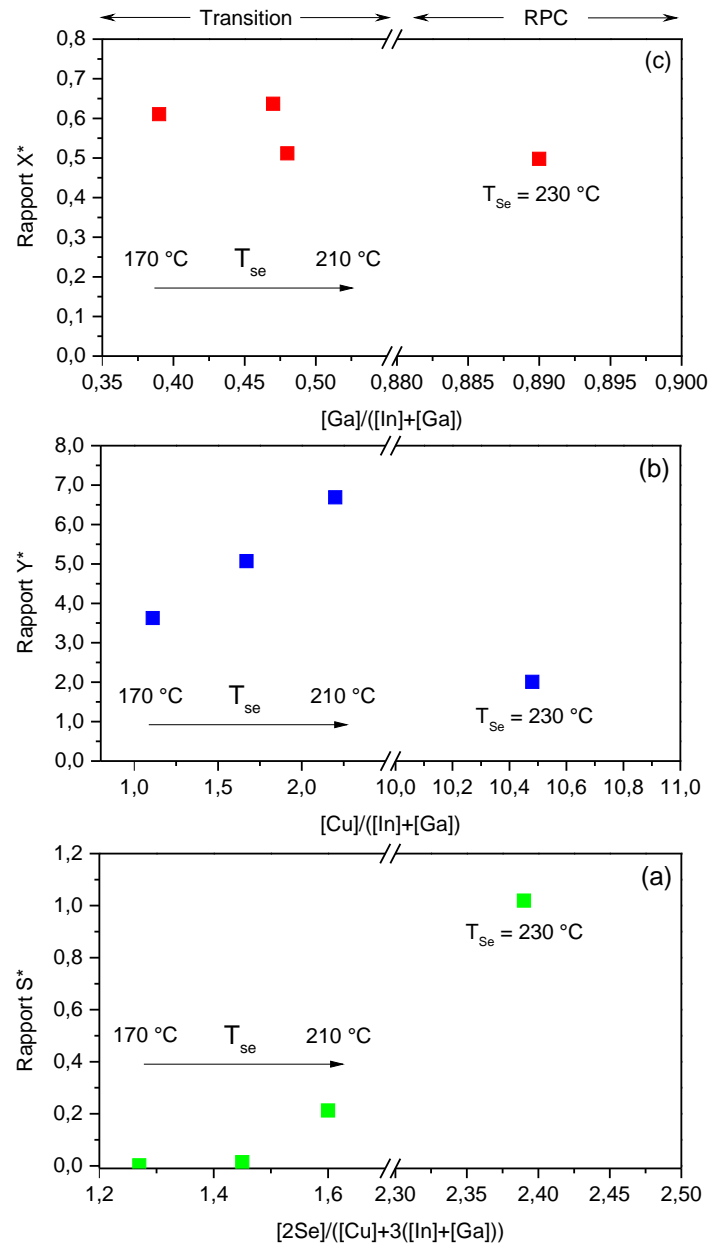


Figure 4.20.: Évolution des rapports de l'intensité relative des espèces présentes dans le plasma, en fonction de la composition atomique des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes températures T_{se} . (a) Correspond au rapport (S^*) en fonction de s , (b) au rapport (Y^*) en fonction de y et (c) au rapport (X^*) en fonction de x .

Conclusion sur l'influence de la température de la cellule d'effusion de sélénium sur la composition finale des absorbeurs

Dans cette partie, il a été démontré que l'empoisonnement des cibles a bien un effet direct sur la composition finale des absorbeurs. Cet effet est plus important lorsque la température $T_{Se} > 210^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire, quand le système bascule en RPC. Ainsi, il peut être établi que les modes de pulvérisation et les empoisonnements détectés à l'aide de la SEO peuvent être bien corrélés avec le produit final déposé. De la même manière, il peut être établi que l'augmentation de la température appliquée à la cellule d'effusion est directement liée à la composition des absorbeurs et donc à la morphologie et aux propriétés de ceux-ci.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, la phase plasma a été étudiée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique, afin d'établir des corrélations entre la composition des couches déposées et les espèces présentes dans le plasma. Dans un premier temps, l'analyse du plasma sans la présence de sélénium a été réalisée pendant la pulvérisation de chaque cible et pendant la co-pulvérisation de celles-ci. L'influence de la puissance de pulvérisation appliquée à chaque cible et celle de la pression de travail, sur le rendement de pulvérisation ont été étudiées. Ceci a permis de mettre en évidence l'augmentation du rendement de pulvérisation et de la vitesse de croissance, avec celle de la puissance de pulvérisation. D'autre part, cette première étude a permis d'établir des courbes d'étalonnage et de suivi in-situ de la composition et l'homogénéité de l'épaisseur des couches minces déposées, à partir des raies d'émission obtenues par SEO et des analyses XRF des dépôts.

Dans un deuxième temps, des analyses en condition réactive, en utilisant la vapeur de sélénium ont été réalisées. Celles-ci ont également été effectuées pour chaque cible et en co-pulvérisation. Ces analyses ont permis de déterminer l'existence de différents modes de pulvérisation, directement reliés à la température appliquée à la cellule d'effusion, et donc au flux total de sélénium. Ainsi, les températures d'effusion délimitant ces modes ont pu être établies. La même gamme des valeurs de température a été retenue pour toutes les cibles. Cela suggère qu'elles présentent des modes de pulvérisation similaires. Cette étude a permis aussi d'établir que chaque élément composant une cible binaire réagissait de façon indépendante aux perturbations établies dans le procédé, et a mis en évidence un effet d'empoisonnement préférentiel. Finalement, ces analyses ont mis en lumière les relations entre empoisonnement des cibles et composition des couches de CIGS.

La température appliquée à la cellule d'effusion étant directement liée à la composition des absorbeurs, à leur morphologie et à leurs propriétés, son contrôle est crucial

pour assurer le bon déroulement du procédé. La spectroscopie d'émission optique de part de sa simplicité de mise en oeuvre, constitue un outils d'analyse de premier choix pour envisager un contrôle en ligne du dépôt de CIGS par pulvérisation cathodique hybride.

5. Synthèse des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se_2 par le procédé hybride

Introduction

Les études réalisées dans le chapitre précédent ont permis d'identifier une pression totale et une gamme des puissances de pulvérisation à respecter pour chacune des cibles. Ces analyses ont également permis de distinguer l'intervalle de températures d'effusion propice pour empêcher l'empoisonnement des cibles, et donc le plus adapté au procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation développé. Cependant, il est primordial de déterminer la valeur précise de la température d'effusion permettant de fabriquer des absorbeurs de CIGS de bonne qualité. Cette température a un impact direct sur la morphologie et les propriétés finales des absorbeurs et l'analyse de celle-ci peut aider à mieux comprendre la formation du Cu(In,Ga)Se_2 . Pour assurer la faisabilité et la répétabilité des différents procédés il est impératif d'optimiser la valeur de cette température et le temps de sélénisation avant le dépôt des espèces métalliques.

Par ailleurs, il est aussi indispensable d'analyser la séquence avec laquelle les différents éléments composant le CIGS sont déposés, afin de comprendre les différents mécanismes de recristallisation, de diffusion, ainsi que l'influence de la composition finale sur les propriétés morphologiques et structurales des absorbeurs.

L'objectif de ce chapitre est donc de synthétiser différents absorbeurs de CIGS à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation. Dans un premier temps, il sera étudié l'influence de la température appliquée à la cellule d'effusion de sélénium, ainsi que l'influence du temps de sélénisation avant le dépôt des espèces métalliques. Ensuite, des absorbeurs de CIGS seront déposés en une étape pour analyser l'influence de la composition sur leurs propriétés morphologiques et structurales. Finalement, l'adaptabilité d'un procédé en 3 étapes, inspiré du procédé de co-évaporation, sera étudiée. Pour cela, chaque étape comprenant ce procédé sera analysée. L'influence de la température de dépôt, ainsi que celle de la puissance de pulvérisation seront traitées. L'influence de la composition des absorbeurs effectués à partir de cette séquence de dépôt sera aussi analysée.

5.1. Étude préliminaire et adaptation des procédés

Cette première partie de l'étude de la synthèse de CIGS a pour objectif d'établir un procédé de référence, qui sera utilisé pour déposer l'ensemble des absorbeurs étudiés au cours de ce travail. Ces analyses préliminaires servent de point de départ pour pouvoir parvenir aux objectifs définis au début de cette étude.

5.1.1. Influence de la température appliquée à la cellule d'effusion de sélénium

Différents tests ont été réalisés pour analyser l'influence de la température d'effusion T_{Se} sur la morphologie et la structure finale des absorbeurs. Pour cela, 5 dépôts hybrides de co-pulvérisation/évaporation ont été effectués. Les températures T_{Se} employées pour la réalisation de ceux-ci ont été de 170, 180, 190, 200 et 210 °C. Les valeurs de la pression totale, du flux d'argon et de la température de dépôt ou de porte-substrat, ont été les mêmes que pour la détection collective des modes de pulvérisation (cf. sous-section 4.4.2). Le temps de dépôt de chaque absorbeur a été fixé à 150 minutes, et les substrats employés ont été ceux définis dans la section 3.3. D'autre part, pour analyser plus précisément l'effet de cette température d'effusion sur la morphologie, les valeurs des puissances de pulvérisation ont été adaptées, pour obtenir des valeurs de composition proches. En effet, la morphologie et la taille des grains des absorbeurs de CIGS sont fortement influencés par le taux de cuivre [93, 94], et notamment pour le passage entre la sous-stœchiométrie ($[Cu]/([In]+[Ga]) < 1$) et la sur-stœchiométrie en cuivre ($[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$) [95, 96]. De la même façon, la morphologie de ce type d'absorbeur est dépendant de la composition en gallium. La taille des grains diminue quand le taux de gallium augmente [97, 98]. Ainsi, les absorbeurs analysés dans cette première étude présentent des taux de cuivre compris entre 0,64 et 0,88 et des taux de gallium compris entre 0,22 et 0,46. Le Tableau 5.1 présente les différentes compositions obtenues en fonction de la température appliquée à la cellule d'effusion, ainsi que les valeurs de puissance de pulvérisation employées pour la réalisation de ceux-ci.

Table 5.1.: Composition atomique des couches déposées avec différentes températures d'effusion (T_{Se}). Les résultats de composition atomique obtenus par XRF représentent la moyenne de 16 points de mesure sur une surface de $5 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

$T_{Se}(\text{°C})$	$P_{Cu/CuGa} \text{ (W)}$	$P_{In} \text{ (W)}$	$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	$[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))$
170	20/42	85	$0,72 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,02$
180	25/42	85	$0,88 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,00$	$1,11 \pm 0,01$
190	22/45	85	$0,65 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,02$
200	26/42	85	$0,85 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,00$	$1,39 \pm 0,03$
210	20/42	85	$0,64 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,06$

La Figure 5.1 présente les images MEB de surface et en section de chacun de ces absorbeurs déposés avec une température T_{Se} différente. Ces micrographies révèlent que les absorbeurs déposés avec une température $T_{Se} \leq 190$ °C, ont de grains colonnaires et présentent une morphologie dense et homogène. En revanche, les absorbeurs déposés avec des températures $T_{Se} \geq 200$ °C, et donc proches des températures de RPC, présentent une morphologie différente, avec des larges colonnes.

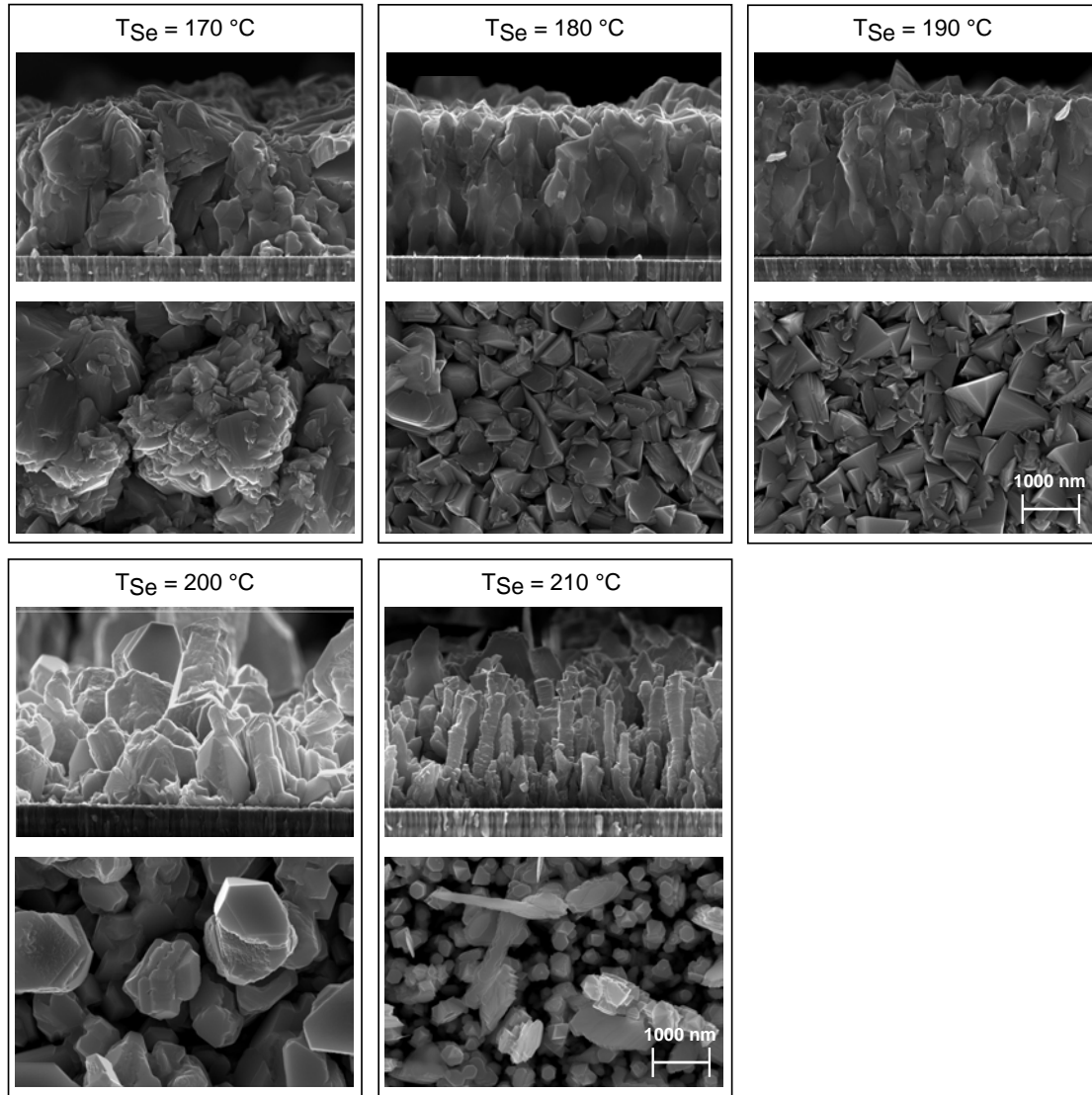


Figure 5.1.: Micrographies MEB de surface et en section de chacune des couches déposées avec une température T_{Se} différente.

La Figure 5.2 présente les résultats obtenus après avoir réalisé une analyse par diffraction de rayons X (DRX) sur chaque absorbeur (cf. Appendice A pour plus de détails sur les conditions expérimentales).

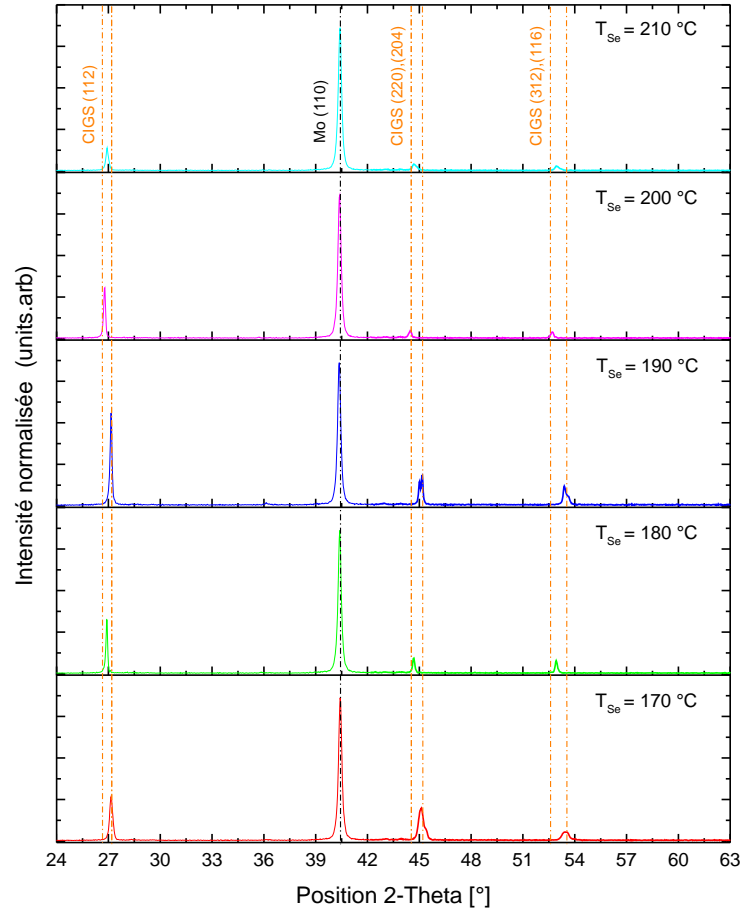


Figure 5.2.: Diffractogrammes de rayons-X de chaque couche déposée avec une température T_{Se} différente. La position du pic de Mo a été indexé selon la fiche ICDD 00-001-1207 [99] et les positions des pics de CIGS ont été indexés selon la fiche ICDD 00-035-1102 [100].

Sur celle-ci, les différents pics correspondants aux orientations préférentielles du CIGS peuvent être identifiés. Un pic positionné entre $2\theta = 26,6$ et $27,17^\circ$, attribué au plan (112); un doublet entre $2\theta = 44,37$ et $45,06^\circ$, qui correspond aux plans (220),(204); et un doublet entre $2\theta = 52,45$ et $53,51^\circ$, qui correspond aux plans (312),(116) [101, 100]. La position précise de ces pics, ainsi que le composé correspondant à chacune de ces positions seront présentés dans la section 5.3. Cette position dépend de la loi de Vegard et donc des paramètres de maille a et c modifiés par la quantité de gallium [17, 18]. Le pic situé à $2\theta = 40,06$ correspond au plan (110) du Mo [99]. La Figure 5.3 présente l'évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la température d'effusion. Cette intensité relative correspond au rapport entre l'intensité du pic du plan analysé et la somme totale des intensités des pics prédominants ((112), (220),(204) et (312),(316)). Ainsi, il peut être observé que l'intensité relative du pic correspondant au plan (112) augmente lorsque la température T_{Se} évolue entre 170 et 200 °C. De son côté, l'intensité

relative correspondant aux plans (220),(204) décroît lors de cette évolution. En revanche, lorsque $T_{Se} \geq 200$ °C, l'intensité relative du pic correspondant au plan prédominant devient moins importante, pendant que l'intensité relative des plans (220),(204) augmente.

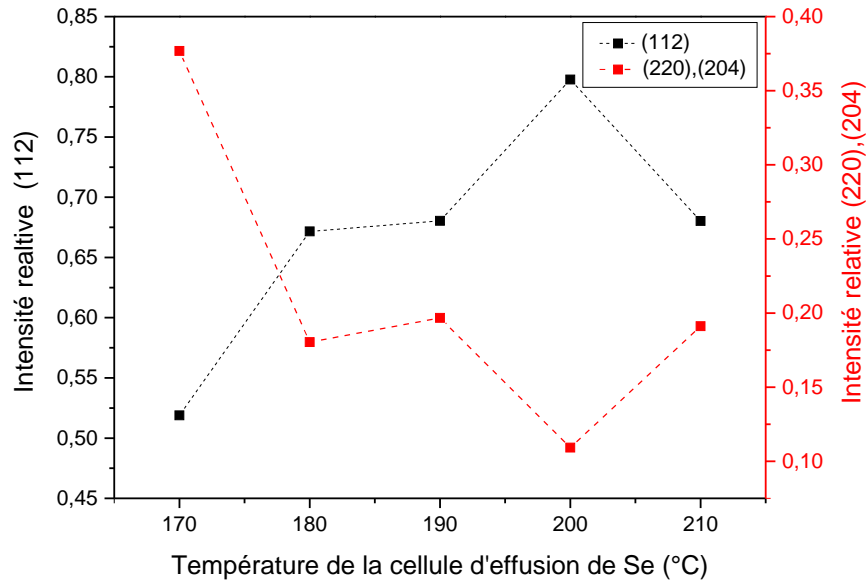


Figure 5.3.: Évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la température d'effusion. L'intensité relative correspond au rapport entre l'intensité du pic du plan analysé et la somme totale des intensités des pics prédominants. Dans ce cas le plans prédominants sont : ((112), (220),(204) et (312),(316)).

Analyse et discussion

Ces analyses, montrent que les températures d'effusion employées ont un effet majeur sur la morphologie et à la structure finale des absorbeurs. L'augmentation de la température T_{Se} modifie drastiquement la formation du composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et génère des absorbeurs morphologiquement différents. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Park *et al.* [52] et par Kim *et al.*[102], où l'effet du flux de sélénium et donc de la température d'effusion a été analysé et corrélé aux propriétés structurales et morphologiques de différentes couches de CIGS déposées par un procédé hybride. Les auteurs de ces travaux de recherche ont constaté que la rugosité des absorbeurs devenait plus importante quand le flux de sélénium augmentait. Ceux-ci ont conclu que cet effet était dû essentiellement à la formation d'un composé volatile qui s'évaporait et réduisait ainsi la formation de la couche de CIGS. Ces auteurs ont démontré aussi que lorsque le CIGS était déposé avec un faible flux de sélénium, il existait des phases métalliques binaires de Cu_9Ga_4 et de $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ mélangés avec la structure chalcopyrite. De la même façon, les résultats de ces travaux

ont montré que l'orientation du plan (112) du CIGS devenait prédominante quand le flux de sélénium augmentait.

Dans le cas de cette étude, il peut être établi que la variation de la morphologie des absorbeurs n'est pas principalement due à la formation d'un composé volatile, mais à l'empoisonnement des cibles. En effet, le fait d'utiliser des températures d'effusion proches de celles employées pour faire basculer le système en RPC, entraîne des modifications de surface assez importantes sur les cibles, et génère un régime de pulvérisation de composé, qui peut avoir des taux de pulvérisation différents. De ce fait, les températures d'effusion les plus adaptées au procédé, sont les températures T_{Se} comprises entre 170 °C et 190 °C. Ainsi, en s'appuyant sur la cristallinité obtenue, il peut être défini que la température adéquate pour fabriquer des absorbeurs de CIGS de bonne qualité morphologique, à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation développé est de 190 °C.

Il est important de remarquer que cette température d'effusion est également fonction de la pression totale, de la température du substrat et du chauffage générale de l'enceinte. Il est donc nécessaire de bien contrôler et maîtriser ces paramètres pour pouvoir conserver l'idéalité de cette température. Ainsi, pour les différentes études de la synthèse des absorbeurs de CIGS décrites dans les paragraphes suivants, les valeurs de ces paramètres seront fixes.

5.1.2. Influence du temps de sélénisation avant le dépôt des espèces métalliques

Plusieurs travaux de recherche ont démontré que la formation d'une fine couche de MoSe₂ à l'interface entre le CIGS et le Mo, servait de contact ohmique et remplaçait le contact Schottky d'une interface pure de CIGS/Mo [103, 104, 105]. Cette couche de MoSe₂ a un effet positif sur les performances optoélectroniques des cellules solaires [106], et même si le rôle de l'orientation de celle-ci n'est pas totalement clair, il semblerait qu'elle puisse modifier les propriétés du contact, grâce à sa structure en feuillet [107]. Récemment il a été démontré que l'orientation du MoSe₂ avec son axe c parallèle à la surface, pouvait réduire les barrières secondaires, pour améliorer le transport électrique au contact arrière [108]. De plus, des études comme celles réalisées par Nishiwaki *et al.* [109] ont montré que la nature et donc l'orientation préférentielle du MoSe₂ dépendaient des éléments métalliques déposés. Ces auteurs ont démontré ainsi que lorsque le sélénium est déposé directement sur un substrat de Mo, il peut se former une fine couche de MoSe₂, avec son axe c positionné de façon perpendiculaire à la surface. Ceux-ci ont constaté aussi que lorsque le sélénium est déposé avec des éléments métalliques tels que l'indium et le gallium, l'orientation préférentielle du MoSe₂ évoluait, et son axe c se positionnait parallèlement à la surface. De ce fait, il est possible d'établir que la nature de cette couche de MoSe₂ est aussi influencée par la quantité de sélénium déposé avant les espèces métalliques, c'est-à-dire, par une étape de pré-sélénisation.

Différents dépôts ont été réalisés pour analyser l'influence de l'étape de pré-sélénisation sur la formation du MoSe_2 . Pour cela, deux dépôts hybrides de co-pulvérisation /évaporation avec deux temps de pré-sélénisation différents ont été effectués (10 et 30 minutes). La température T_{Se} avec laquelle ceux-ci ont été effectués a été de 190 °C, pendant que les puissances de pulvérisation des cibles de cuivre, d'indium et de cuivre-gallium ont été de 25, 85 et 45 W respectivement. La pression totale a été de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar, le flux d'argon de 60 sccm, la température du substrat de 550 °C et le temps de dépôt hybride a été de 150 minutes.

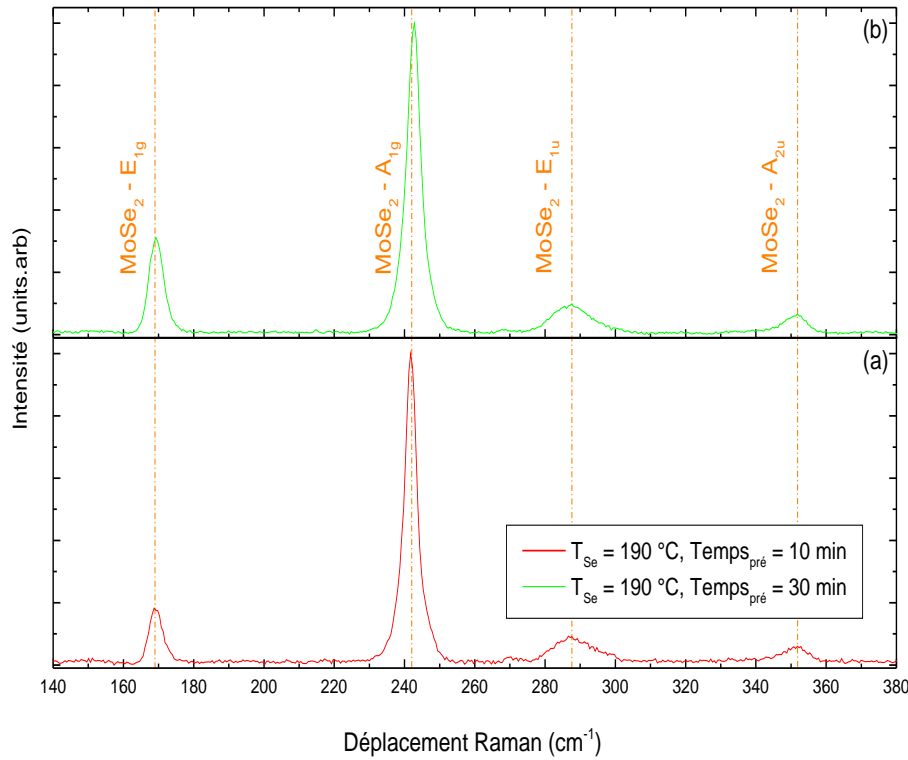


Figure 5.4.: Évolution du signal Raman des différentes couches de Mo/MoSe₂. (a) Correspond au spectre Raman de la couche déposée avec un temps de pré-sélénisation de 30 minutes et (b) à celui de la couche déposée avec un temps de pré-sélénisation de 10 minutes.

Dans ce cas, pour bien étudier l'interface entre le CIGS et le Mo, une fois l'absorbeur déposé, celui-ci a été enlevé mécaniquement du substrat de Mo/verre par un procédé de «lift-off» (cf. Fleutot *et al.* [110] pour plus de détails). La Figure 5.4 présente ainsi les résultats des analyses de spectroscopie Raman effectuées sur les couches de Mo/MoSe₂ (cf. Appendice A pour plus de détails sur les conditions expérimentales). Ces analyses montrent différents pics qui peuvent être attribués aux modes vibrationnels du MoSe₂ [111, 112, 113]. Le mode E_{1g} , qui est situé à 168,89 cm⁻¹, présente une intensité normalisée plus importante lorsque la pré-sélénisation a été de 30 minutes. Ces analyses corroborent l'existence du MoSe₂ et montrent que

les température $T_{Se} = 190$ °C et $T_{Sub} = 590$ °C sont suffisantes pour former un tel contact ohmique.

Des analyses par DRX en incidence rasante ont été réalisées afin d'étudier l'orientation cristalline de la phase hexagonal du MoSe₂ ici formée. La Figure 5.5 présente les résultats de ces analyses et met en évidence l'influence du temps de pré-sélénisation sur l'orientation préférentielle. Lorsque le temps du pré-dépôt de sélénium est égal à 10 minutes, seul le pic correspondant au plan (100) peut être identifié. Quand le temps de pré-dépôt de sélénium est égal à 30 minutes, deux pics additionnels correspondants aux plans (103) et (110) apparaissent, tandis que le pic du plan (100) augmente fortement.

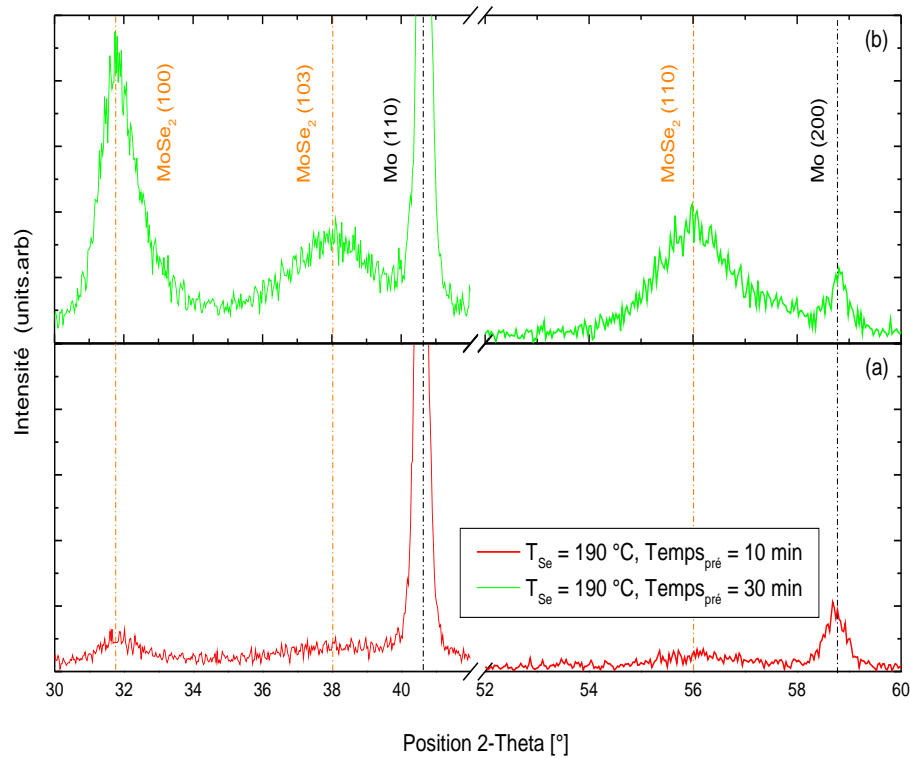


Figure 5.5.: Diffractogrammes de rayons-X des différentes couches de Mo/MoSe₂. (a) Correspond au diffractogramme de la couche déposée avec un temps de pré-sélénisation de 30 minutes et (b) à celui de la couche déposée avec un temps de pré-sélénisation de 10 minutes. La position des pic de MoSe₂ a été indexé selon la fiche ICDD 00-020-0757 [114].

Des analyses par MEB ont été réalisées pour observer l'influence de l'étape de pré-dépôt de sélénium sur le contact arrière du CIGS. La Figure 5.6 présente les micrographies de surface obtenues lors des deux dépôts. Sur celle-ci, il peut être observé que la face arrière de l'absorbeur réalisé avec une pré-sélénisation de 10 minutes présente des craquelures (Figure 5.6a), tandis que celle de l'absorbeur réalisé avec une pré-sélénisation de 30 minutes présente une surface arrière complètement lisse.

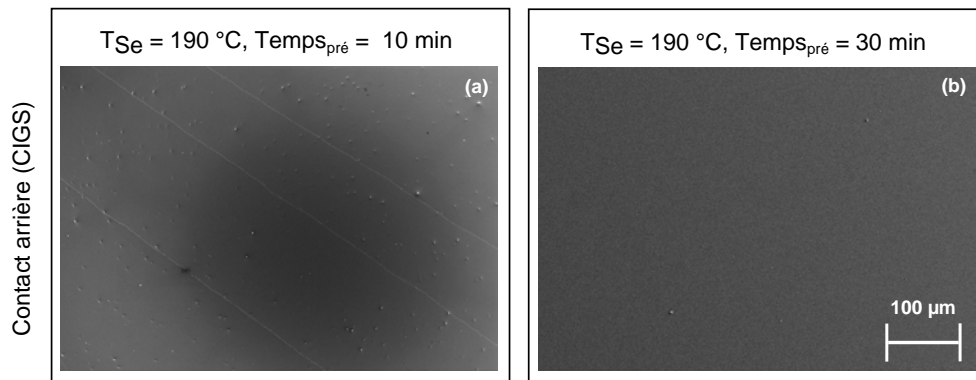


Figure 5.6.: Micrographies MEB de surface des couches de CIGS déposées avec un temps de pré-sélénisation différent. (a) Correspond à la face arrière de la couche de CIGS déposée avec un temps de pré-sélénisation de 10 et (b) à la face arrière de la couche déposée avec un temps de pré-sélénisation de 30 minutes.

Analyse et discussion

Les résultats présentés dans la Figure 5.4 et la Figure 5.5 montrent que même si la couche de MoSe_2 se forme en fonction de la composition de l'absorbeur, celle-ci dépend aussi de la quantité de sélénium pré-évaporé. Cette étude montre ainsi l'influence du temps de sélénisation avant le dépôt des espèces métalliques. Celle-ci a permis de démontrer l'effet bénéfique d'une longue étape de pré-sélénisation (~ 30 minutes), qui modifie l'orientation préférentielle de la couche de MoSe_2 et réduit les imperfections de la face arrière de la couche absorbante. Cette modification de surface pourrait donc améliorer les performances photovoltaïques finales des cellules. En particulier, l'adaptation de cette étape de pré-sélénisation peut servir à réduire les pertes causées par des résistances séries et ainsi augmenter le facteur de forme des dispositifs [115, 116].

Conclusion sur l'étude préliminaire et l'adaptation des procédés

Les études décrites dans les paragraphes précédents ont servi à établir un procédé de référence pour assurer la faisabilité et la répétabilité des différents dépôts. D'un part, l'influence de la température d'effusion T_{Se} sur les propriétés morphologiques et structurales des différentes couches a été analysée. Il a été démontré que l'orientation du plan (112) devient prédominante quand la température d'effusion augmente (hors RPC). De plus, lorsque les dépôts sont réalisés avec des températures $T_{Se} \geq 200$ °C, et donc en RPC, des modifications de surface assez importantes sur les cibles se produisent et le taux de pulvérisation deviennent différents. Celles-ci provoquent une réduction du rendement de pulvérisation et donc une couche peu homogène. De cette façon, la valeur de température la plus adaptée pour évaporer le sélénium et

ainsi former des absorbeurs de CIGS de bonne qualité morphologique, sans pour autant empoisonner les cibles employées pour le dépôt des espèces métalliques a été déterminée. Cette température T_{Se} a été fixée à 190 °C.

D'autre part, l'analyse du temps de sélénisation avant le dépôt des espèces métalliques a mis en évidence que l'interface entre le CIGS et le Mo peut être modifiée. La formation de la couche de MoSe₂, qui sert de contact ohmique est modifiée par la température de pré-sélénisation. Ce temps de sélénisation doit donc être adapté pour réduire les imperfections à l'interface arrière et de cette façon augmenter les possibilités d'obtenir des meilleures performances photovoltaïques.

Finalement, une température d'effusion de 190 °C et un temps de pré-sélénisation > 10 minutes seront gardés comme paramètres standards pour les différents dépôts des absorbeurs de CIGS réalisés dans cette étude. La pression de travail restera fixe à $7,0 \times 10^{-3}$ mbar et le flux d'argon à 60 sccm. Par contre, les puissances de pulvérisation seront variées en fonction de la composition souhaitée.

5.2. Synthèse des absorbeurs Cu(In,Ga)Se₂ en une étape

L'idée générale de cette étude de la synthèse de CIGS en une étape est d'analyser l'influence de la composition des absorbeurs sur les propriétés morphologiques et structurales de ceux-ci. Les absorbeurs étudiés sont donc réalisés dans les conditions standards établies précédemment, et suivent la séquence illustrée dans la Figure 5.7.

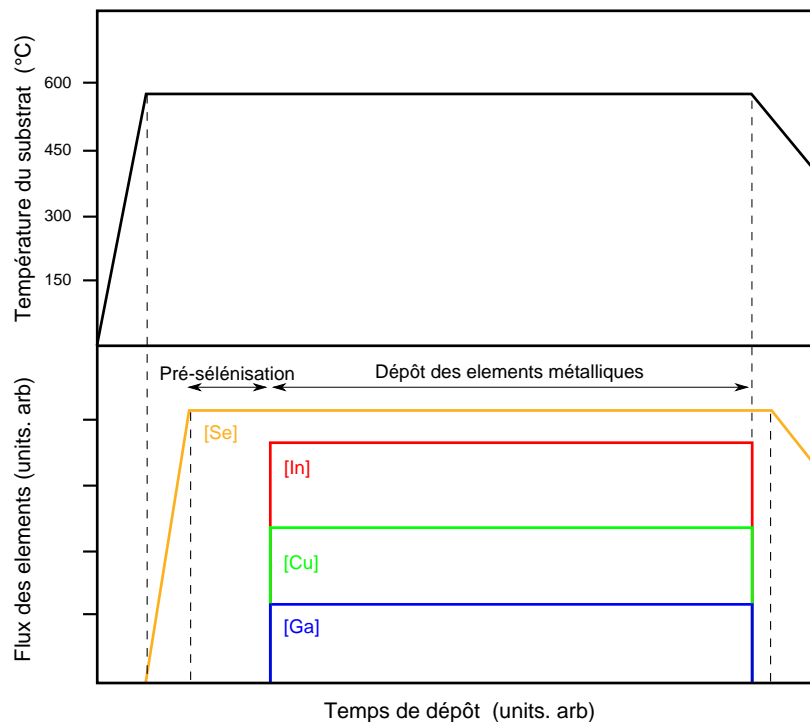


Figure 5.7.: Séquence de dépôt des absorbeurs de CIGS déposés en une étape à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation.

5.2.1. Influence de la teneur en cuivre des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se₂

Dans cette section, l'influence de la teneur en cuivre (y) sur la cristallisation, et donc sur les propriétés morphologiques et structurales des couches de CIGS est étudiée. Pour cela, 5 dépôts ont été effectués en ajustant les puissances de pulvérisation pour pouvoir obtenir différentes compositions en cuivre, mais des teneurs en gallium constantes. Le Tableau 5.2 présente les différentes compositions obtenues par XRF, ainsi que les valeurs de puissance employées pour atteindre ces compositions.

L'épaisseur moyenne des absorbeurs a été de 2,5 μm et le temps de dépôt hybride a été de 150 minutes.

Table 5.2.: Composition atomique des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes teneurs en cuivre. Les résultats de composition atomique obtenus par XRF représentent la moyenne de 16 points de mesure sur une surface de $5 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

$T_{Sub} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$P_{Cu/CuGa} \text{ (W)}$	$P_{In} \text{ (W)}$	$[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$	$[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$	$[2\text{Se}]/([\text{Cu}]+3([\text{In}]+[\text{Ga}]))$
190	22/45	85	$0,65 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,02$
190	25/42	85	$0,68 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,02$
190	25/45	85	$0,79 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,01$
190	30/42	85	$0,93 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,00$	$1,19 \pm 0,01$
190	32/42	85	$1,01 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,00$	$1,26 \pm 0,01$

La Figure 5.8 présente les images MEB en section de chaque absorbeur réalisé pour cette étude. Sur celle-ci, trois types de morphologie peuvent être observées. Des petits grains peuvent être retrouvés dans le cas de l'absorbeur déposé avec le taux de cuivre le plus faible ($y = 0,65$), tandis que des grains plus larges avec une hauteur correspondant presque à l'épaisseur des couches peuvent être observés dans les cas des absorbeurs déposés avec des teneurs y comprises entre 0,68 et 0,93. D'autre part, des grains colonnaires avec une largeur moins importante se forment lorsque que le taux de cuivre $y > 1$.

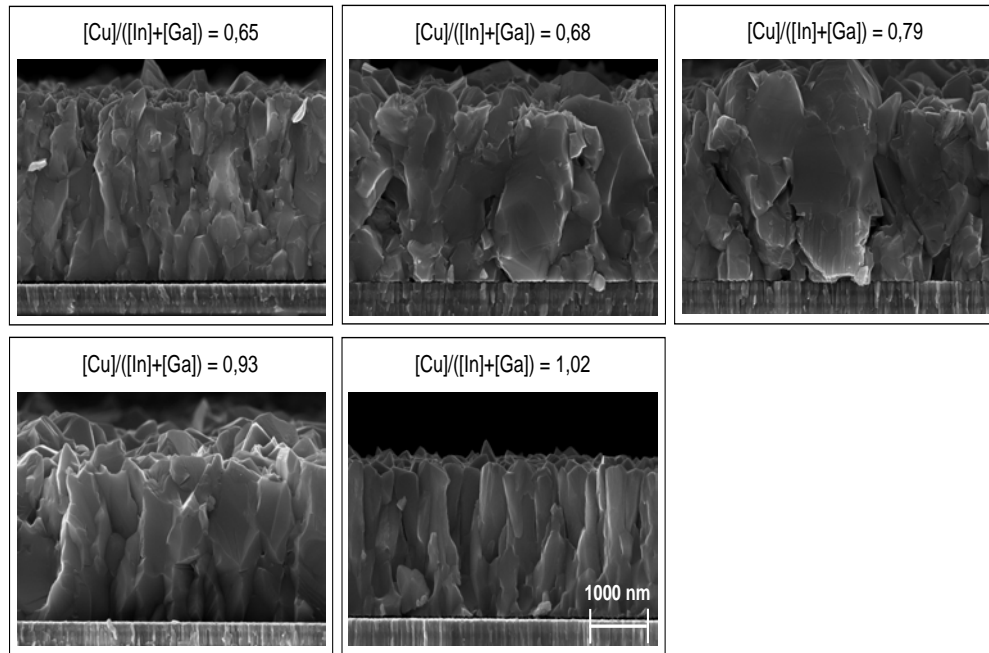


Figure 5.8.: Micrographies MEB de surface des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes teneurs en cuivre.

Ainsi, l'ajout de cuivre dans une couche de CIGS se caractérise morphologiquement par un changement soudain de taille de grains. La taille des grains relativement réduite dans le cas de l'absorbeur riche en cuivre, suggère que les joints de grains de celui-ci ne sont pas très mobiles pendant la croissance, et que cette croissance est dominée par la diffusion de surface.

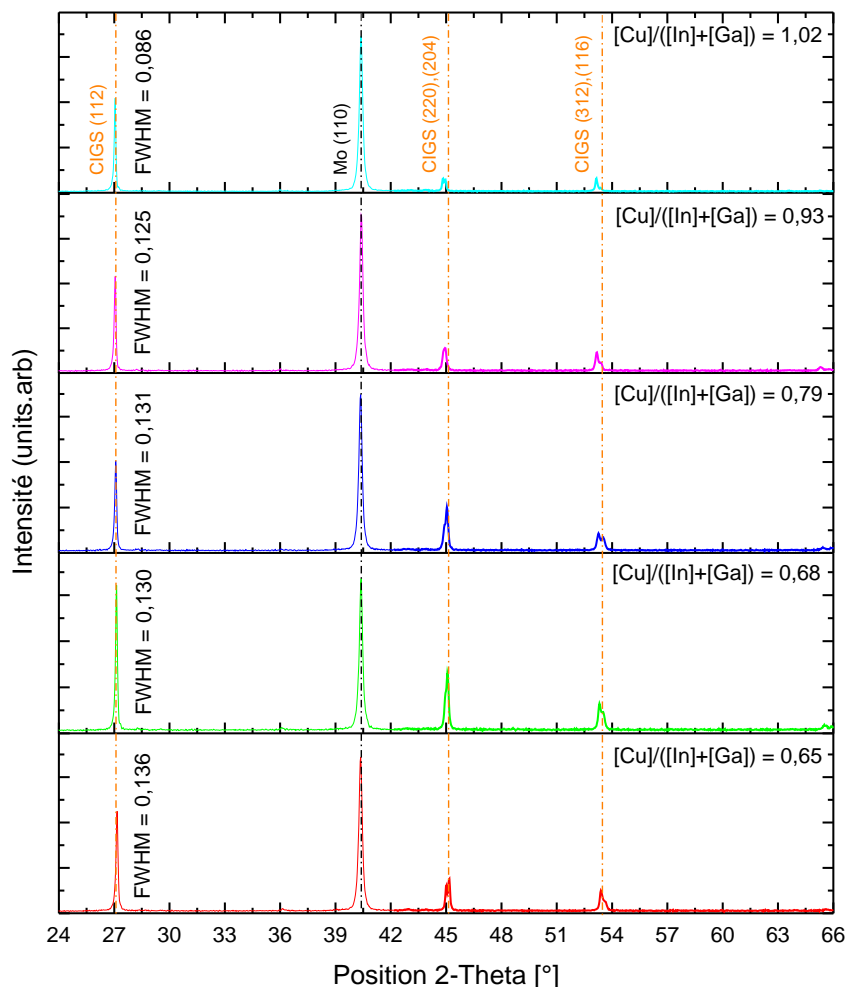


Figure 5.9.: Diffractogrammes de rayons-X des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes teneurs en cuivre. La position du pic de Mo a été indexé selon la fiche ICDD 00-001-1207 [99] et les positions des pics de CIGS ont été indexés selon la fiche ICDD 00-035-1102 [100].

Cette transition morphologique peut s'accompagner par des changements cristallographiques. Des analyses par DRX ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la teneur en cuivre sur la cristallinité des absorbeurs. La Figure 5.9 présente les diffractogrammes obtenus à partir de ces analyses et montre que tous les absorbeurs déposés présentent une orientation préférentielle selon le plan (112). Pour analyser l'évolution de la cristallinité de ces absorbeurs, la largeur à mi-hauteur ou FWHM (Full Width Half Maximum) des pics correspondant au plan (112) a

été calculée. Celle-ci est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Les diffractogrammes obtenus ont été traités avec une normalisation et une correction de ligne de base. De plus, un traitement numérique consistant en une déconvolution par des fonctions Gaussiennes a été effectué. Le calcul de ce paramètre montre ainsi que la cristallinité des absorbeurs devient plus importante quand le taux de cuivre augmente. Les valeurs de largeur à mi-hauteur des absorbeurs déposés avec des teneurs y comprises entre 0,68 et 0,93 sont très proches (0,130, 0,131 et 0,125), mais diminue (0,086) dans le cas de l'absorbeur le plus riche en cuivre.

Par ailleurs, l'évolution de l'intensité relative des plans prédominants a été tracée en fonction de la teneur en cuivre, afin d'étudier son effet sur l'orientation préférentielle. Sur la Figure 5.10, l'intensité relative du pic correspondant au plan (112) diminue lors du passage entre 0,65 et 0,79. Alors que l'intensité du pic correspondant aux plans (220),(204) augmente. Cet effet s'inverse quand $y > 0,80$. Ici, l'intensité relative du pic correspondant au plan (112) augmente avec la teneur en cuivre, tandis que l'intensité relative du pic correspondant aux plans (220),(204) diminue.

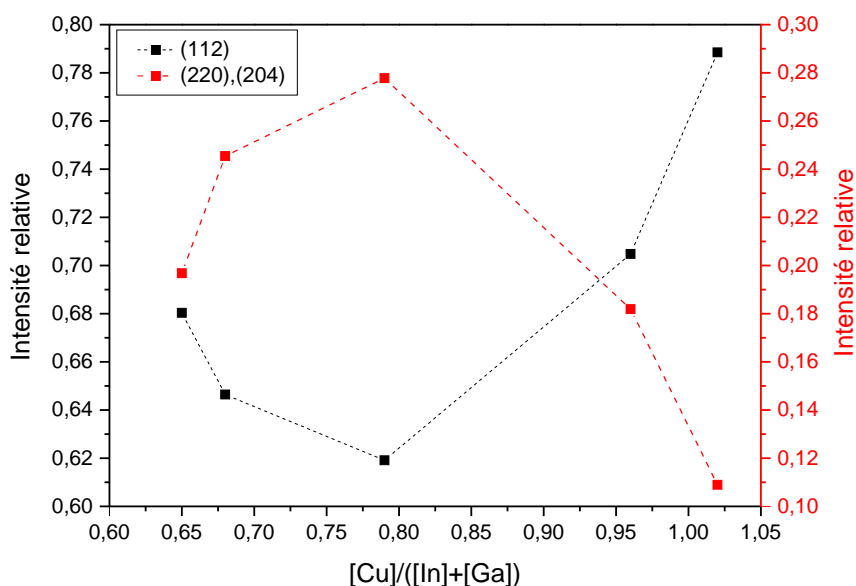


Figure 5.10.: Évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la teneur en cuivre. L'intensité relative correspond au rapport entre l'intensité du pic du plan analysé et la somme totale des intensités des pics prédominants. Dans ce cas le plans prédominants sont : ((112), (220),(204) et (312),(316)).

Cette analyse effectuée par DRX démontre que la cristallinité et l'orientation préférentielle des plans prédominants sont fonction du taux de cuivre. Toutefois, celle-ci ne permet pas de mettre en évidence la présence ou non des phases déficitaires en cuivre (OVC). Le composé CuIn₃Se₅ se différencie généralement du Cu(In,Ga)Se₂ par 3 pics situés à $2\theta = 21,8^\circ$, $38,1^\circ$ et 50° [117]. Cependant, étant donné les caractéristiques structurales très proches entre ces deux composées, les pics correspondants

aux plans prédominants de ceux-ci se chevauchent. Pour cette raison, des analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées pour pouvoir caractériser de façon plus détaillée les différentes couches réalisées. Cette technique d'analyse met en jeu des fréquences de vibration différentes pour les composées CuIn₃Se₅ et Cu(In,Ga)Se₂. De cette façon, sous l'excitation lumineuse adoptée (532 nm), il est possible de distinguer ces deux phases.

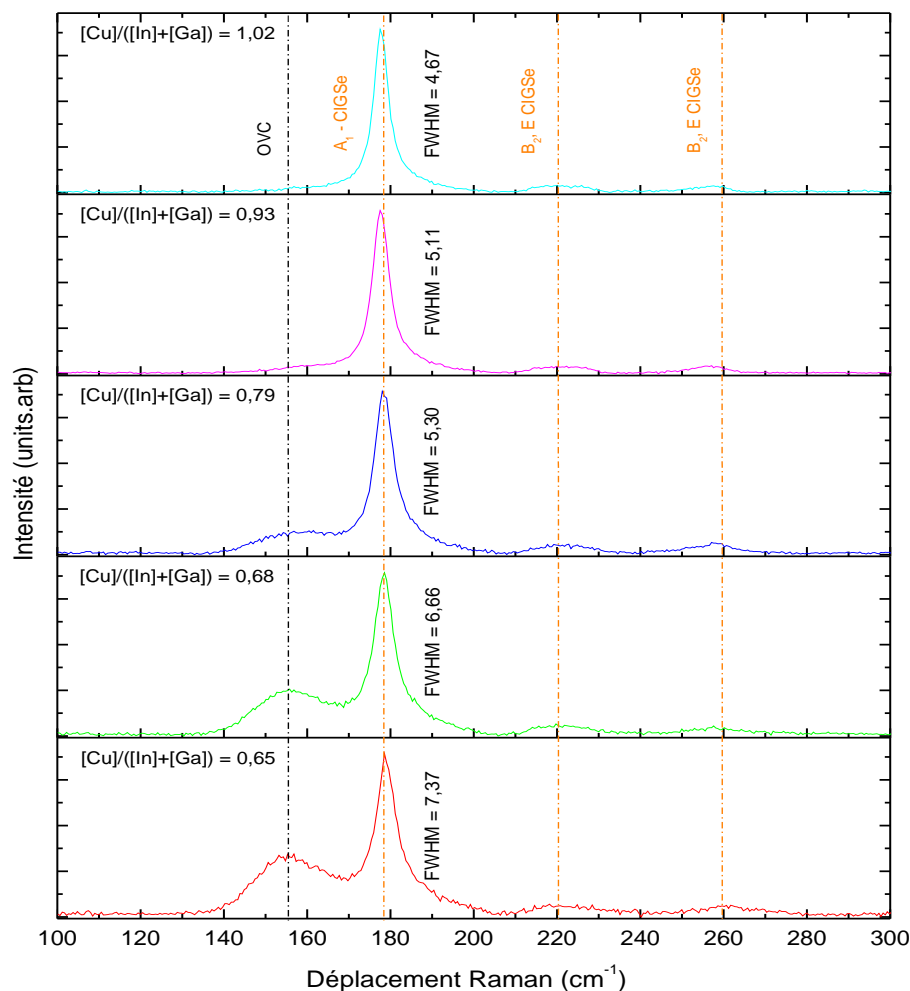


Figure 5.11.: Évolution du signal Raman des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes teneurs en cuivre.

La Figure 5.11 présente les résultats des analyses de spectroscopie Raman effectuées sur chaque absorbeur. Un pic situé à 178 cm⁻¹, correspondant au mode dominant du CIGS (mode A₁) ; ainsi que deux pics situés entre 210 et 260 cm⁻¹, qui peuvent être attribués aux modes secondaires du CIGS (modes B₂, E) [118, 21, 119, 120], sont présents sur tous les spectres. De plus, un pic situé à 153 cm⁻¹, associé à la phase OVC [19, 21, 121], peut être observé dans le cas des absorbeurs pauvres en cuivre ($y \leq 1$). En réalisant un traitement numérique par des fonctions Lorentziennes, le FWHM du pic A₁ peut être corrélé à la teneur en cuivre. De la même façon que

pour les analyses effectuées par DRX, le FWHM diminue, lorsque le taux de cuivre augmente. De plus, la Figure 5.12 montre que le rapport entre l'intensité du pic associé à la phase OVC et l'intensité du mode dominant A₁ décroît lorsque la teneur en cuivre augmente.

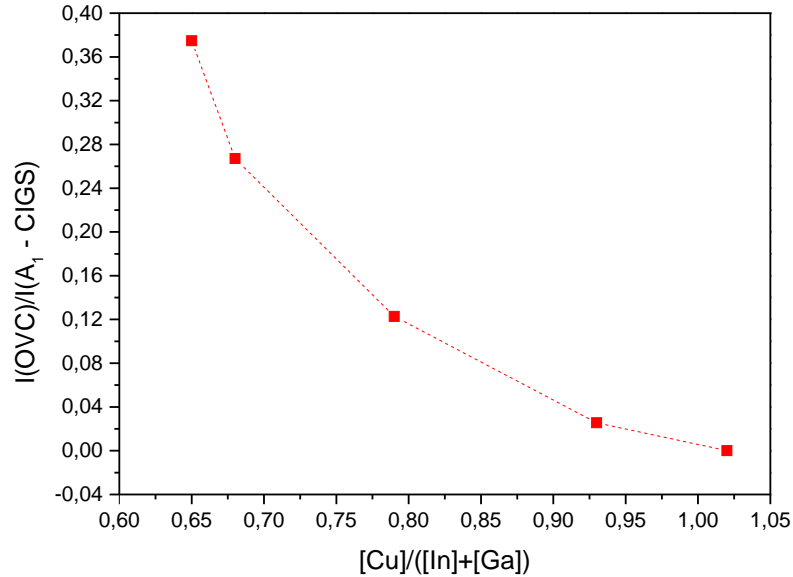


Figure 5.12.: Évolution du rapport entre l'intensité du mode dominant du CIGS (A₁) et l'intensité du pic associé à la phase OVC.

De plus, la position du pic dominant de CIGS est liée à la teneur en gallium du matériau. La position de celui-ci augmente linéairement avec la concentration en gallium à partir du pic CuInSe₂ (174 cm⁻¹) jusqu'au pic du CuGaSe₂ (184 cm⁻¹) [122, 120]. Ainsi, il est possible d'établir qu'un décalage de 1 cm⁻¹ sur le déplacement Raman est équivalent à une augmentation du taux de gallium de 10 %. Le mode dominant des absorbeurs réalisés est situé à 188 cm⁻¹, ce qui correspond à un taux de gallium d'environ 0,4. Ceci est en accord avec les analyses effectuées par XRF. Il reste à déterminer si cette composition est homogène en profondeur, et donc représentative du procédé de dépôt en une étape.

Des analyses d'émission optique par décharge lumineuse ou GD-OES (glow discharge optical emission spectroscopy), ont été réalisées afin d'étudier la composition élémentaire des absorbeurs en profondeur. La Figure 5.13 présente 4 exemples de profils de composition obtenus. Les profils présentés sont ceux des absorbeurs en sous-stœchiométrie ($y < 1$). Sur cette figure, la concentration des espèces métalliques est assez homogène au sein des couches. Il peut donc être établi qu'aucun des absorbeurs ne présente un gradient de composition. Une augmentation de la concentration de sélénium est observée à l'interface de CIGS/Mo. Cette augmentation est caractéristique de cette interface, dû à la formation du MoSe₂. De plus, une augmentation de la concentration de sélénium est observée en face avant de l'absorbeur. Cette augmentation peut être attribuée à la rugosité des couches

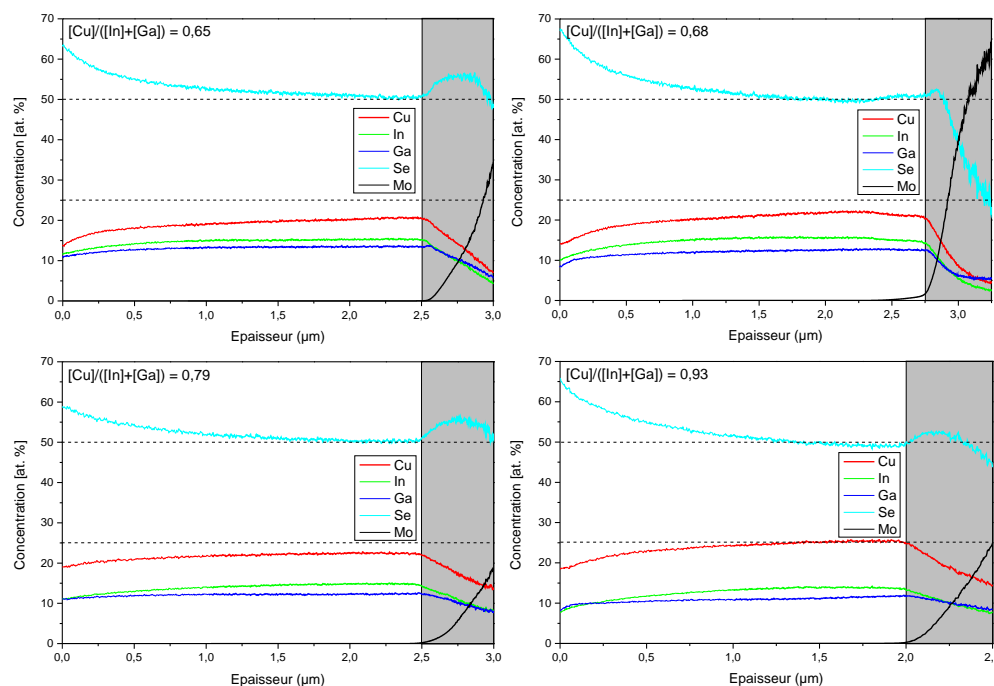


Figure 5.13.: Profils de composition obtenus par GD-OES des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes teneurs en cuivre.

[123], et à une variation de vitesse d'abrasion aux interfaces. En effet, l'intensité des éléments présents dans la couche dépend de la vitesse d'abrasion qui diffère pour chaque matériau.

Analyse et discussion

Le phénomène de cristallisation étudié dans cette partie peut être corrélé avec divers travaux de recherche où des couches de CIGS ont été déposées par co-évaporation [94, 124? , 93]. La modification de la taille de grains et donc de la cristallinité des couches en fonction de la teneur en cuivre a été largement étudié par Virtuani *et al.* [94] et par Caballero *et al.* [124]. De la même façon que pour cette étude, les études réalisées par ces auteurs ont démontré que la taille de grains des absorbeurs augmentait avec le taux de cuivre. De plus, les travaux présentés dans [94] ont démontré que lorsque les couches de CIS sont déposées en une étape, l'orientation préférentielle de celle-ci ne change pas en fonction de cette teneur. Il est à remarquer que l'orientation préférentielle retrouvée par ces auteurs est aussi celle correspondant au plan (112).

D'autre part, les analyses effectuées par spectroscopie Raman peuvent être corrélées aux travaux effectués par Witte *et al.* [21], où différents absorbeurs de CIGS, avec différentes taux de cuivre ont été déposés par co-évaporation en effectuant une

séquence de dépôt en trois étapes. Les auteurs de ces travaux ont employé cette technique de spectroscopie pour démontrer la présence des phases déficitaires en cuivre lorsque $y < 1$. Ils ont ainsi montré l'apparition d'une phase secondaire de Cu_{2-x}Se, avec un pic dominant situé 260 cm⁻¹, quand $y > 1$. Les résultats de ces études ont également démontré que la largeur à mi-hauteur des absorbeurs diminuait en fonction de la teneur en cuivre. De plus, ceux-ci ont montré que l'intensité du mode dominante de CIGS dépendait de la teneur en cuivre. Dans leur cas, l'intensité du pic A₁ augmentait quand $0,48 \leq y \leq 1,0$. En revanche, celle-ci diminuait lorsque $y > 1$.

Conclusion sur l'influence de la teneur en cuivre des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se₂ déposés en une étape

Il peut être établi que les différents dépôts de CIGS réalisés à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation peuvent parfaitement être comparés à ceux déposés avec la technique de co-évaporation, y compris à partir d'une séquence de dépôt en trois étapes. Les différentes couches déposées montrent l'adaptabilité du procédé hybride pour produire des absorbeurs de composition et structure ajustable. Ainsi, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir différentes couches de CIGS homogènes en composition. Les analyses effectuées par XRF ont montré que les absorbeurs présentaient une variation en composition d'environ 0,02 %. De plus, les analyses effectuées par GD-OES ont montré que cette composition restait assez stable au sein de l'absorbeur. L'effet de la puissance de pulvérisation sur la composition finale a aussi été étudié. Il a été ainsi prouvé que la composition des couches pouvait être contrôlée en modifiant les puissances employées. La variation du taux de cuivre entraîne néanmoins une variation du taux de gallium en raison de l'utilisation d'un cible de cuivre-gallium.

Par ailleurs, les analyses effectuées par DRX et par spectroscopie Raman ont permis d'analyser l'évolution de la cristallinité en fonction de la composition. Cette cristallinité augmente avec la teneur en cuivre. L'évolution de l'intensité relative des plans prédominants a été aussi analysée et il a été démontré que celle-ci augmente augmentait lorsque les échantillons étaient en sur stœchiométrie en cuivre.

5.3. Synthèse des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se₂ en trois étapes

Dans la section 1.3, il a été rappelé que les meilleures propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques du CIGS sont obtenues grâce à une séquence de dépôt en 3 étapes, qui permet la recristallisation des absorbeurs. En effet, différentes études ont montré que la taille de grains augmentait lors de la deuxième étape résul-

tant en des grains plus larges que ceux obtenus par le dépôt de CIGS en une seule étape [125, 126, 124, 96].

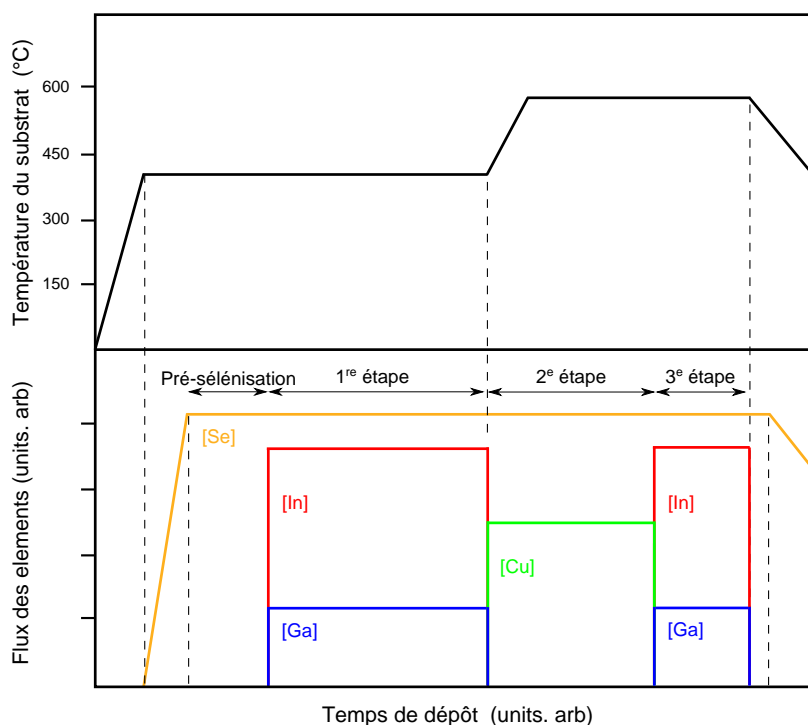


Figure 5.14.: Séquence de dépôt des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation.

Ainsi, l'idée de cette deuxième étude de la synthèse de CIGS est d'étudier l'adaptabilité de ce procédé en 3 étapes et d'analyser l'influence d'une possible recristallisation des absorbeurs sur les propriétés morphologiques et structurales de ceux-ci. Les absorbeurs étudiés ici suivent donc la séquence de dépôt illustrée sur Figure 5.14. Cependant, avant de réaliser cette séquence de façon globale, il est indispensable d'étudier et d'optimiser chaque étape. Les paragraphes suivants seront donc consacrés à l'étude de chacune de ces étapes.

5.3.1. Synthèse et analyse de la premier étape : formation et croissance du précurseur d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$

5.3.1.1. Influence de la température du substrat

Généralement, lors d'un dépôt en 3 étapes, les valeurs de température employées pour chauffer le substrat pendant la première étape, sont inférieures à celles employées pour le chauffage des étape finales [39, 96]. Déterminer la valeur propice

pour cette température initiale permettant de former un précurseur d'(In,Ga)₂Se₃ de bonne qualité est indispensable pour l'adaptation d'un procédé. Différents dépôts hybrides de co-pulvérisation/évaporation ont été ainsi réalisés afin d'étudier l'influence de cette température (T_{Sub}) sur la morphologie et la structure des différents précurseurs réalisés. Pour cela, 6 différents tests hybrides de dépôt d'indium, de gallium et de sélénium ont été effectués avec des T_{Sub} variant de 50 à 550 °C. La température T_{Se} employée pour la réalisation de ceux-ci a été de 190 °C, le temps de dépôt de 60 minutes et la pression totale a été de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar, avec un flux d'argon de 60 sccm. Le Tableau 5.3 résume les différentes compositions obtenues, ainsi que l'épaisseur des différentes couches et les valeurs de puissance employées pour atteindre ces compositions. Il est à noter que pour cette étude, la cible métallique de cuivre-gallium a été changée pour celle de gallium-sélénium, afin de décorréler les taux de ces des éléments.

Table 5.3.: Composition atomique et épaisseur des précurseurs d'(In,Ga)₂Se₃ déposés avec différentes températures de dépôt (T_{Sub}). Les résultats de composition atomique obtenus par XRF représentent la moyenne de 16 points de mesure sur une surface de $5 \times 2,5$ cm².

T_{Sub} (°C)	$P_{GaSe/In}$ (W)	[Ga]/([In]+[Ga])	[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))	Épaisseur (µm)
50	86/85	$0,34 \pm 0,00$	$1,12 \pm 0,05$	1,30
350	86/85	$0,41 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,02$	1,00
400	86/85	$0,33 \pm 0,00$	$1,10 \pm 0,02$	0,98
450	86/85	$0,40 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,02$	0,83
500	86/85	$0,37 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,03$	0,97
550	86/85	$0,32 \pm 0,00$	$1,17 \pm 0,02$	1,20

La Figure 5.15 présente les images MEB de surface et en section de chacun des précurseurs déposés avec une température T_{Sub} différente. Ces micrographies révèlent l'influence de cette température sur la morphologie des couches. Le précurseur déposé avec une température $T_{Sub} = 50$ °C, présente une morphologie peu compacte, avec une accumulation des grains sphériques. Les précurseurs déposés avec des températures 350 °C $\leq T_{Sub} \leq 500$ °C, présentent une morphologie plus compacte, et une surface peu rugueuse. Enfin, le précurseur déposé avec une température $T_{Sub} = 550$ °C présente une morphologie différente, avec des larges colonnes, et une compacité plus réduite.

Il est attendu que l'orientation cristallographique de ces couches évolue en fonction de la température du substrat. La Figure 5.16 présente les résultats des analyses DRX effectuées sur chaque précurseur déposé avec une température $T_{Sub} \geq 350$ °C. Sur celle-ci, différents pics correspondants au composé (In,Ga)₂Se₃ peuvent être identifiés [100]. Les plans prédominants des composés fabriqués sont les plans (110), (006) et (300); ceux-ci sont positionnés respectivement à $2\theta = 27,72$ °, $28,35$ ° et $45,36$ °. En analysant l'évolution de l'intensité relative des plans prédominants en fonction de la température T_{Sub} (Figure 5.17), il peut être établi que le plan (006)

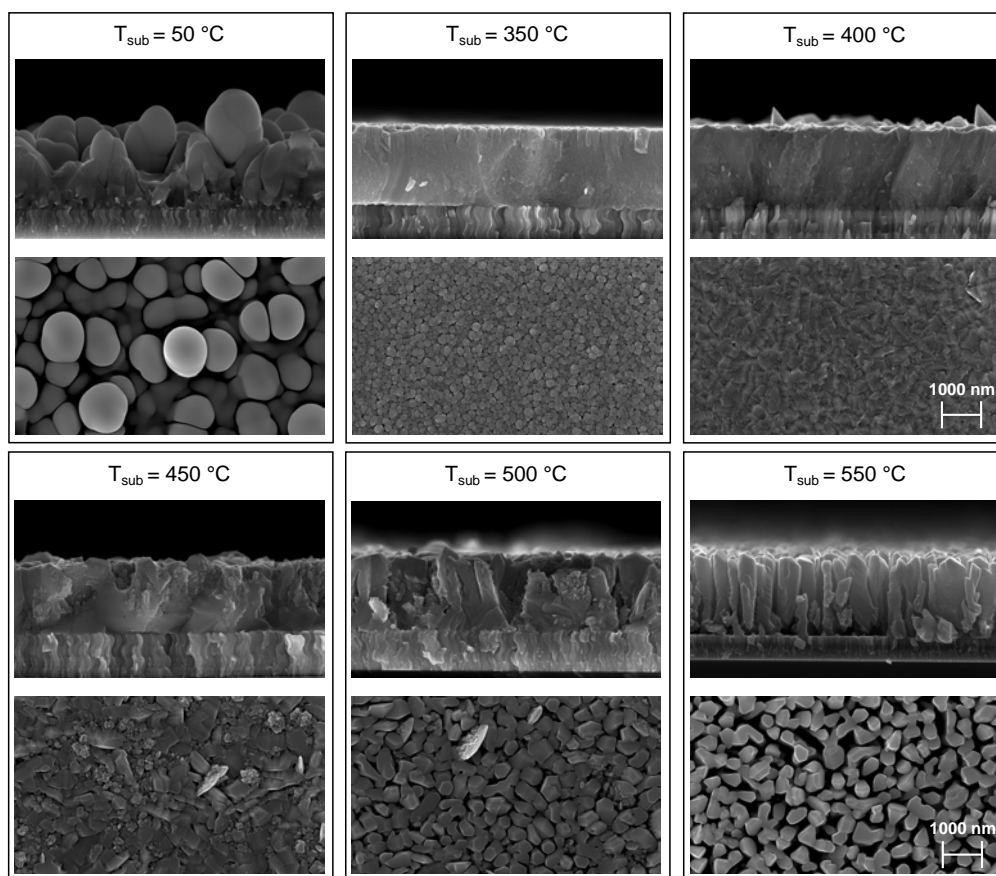


Figure 5.15.: Micrographies MEB de surface et en section des précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ déposés avec différentes températures T_{Sub} .

est prédominant lors des dépôts effectués à haute température ($T_{\text{Sub}} \geq 500$ °C). En revanche, le plan (110) devient le prédominant pour les dépôts réalisés avec une température T_{Sub} comprise entre 400 et 450 °C, et le plan (300) pour une température $T_{\text{Sub}} = 350$ °C.

La Figure 5.18 présente les résultats des analyses de spectroscopie Raman effectuées sur ces précurseurs. Sur celle-ci, différents pics peuvent être attribués au composé $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Un pic situé à 152 cm^{-1} , qui correspond à la formation d'une phase polycristalline stable de $\gamma-(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ [127, 128] ; un pic situé à 255 cm^{-1} , qui correspond à la formation d'une phase amorphe, normalement attribué au composé In_2Se_3 [129] ; ainsi que deux pics situés à 149 et 245 cm^{-1} , correspondants à une multi-phase métastable (α ou β) formée pendant la transition amorphe vers polycristalline [130]. Ainsi, lors de ce dépôt hybride, la phase polycristalline d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ se forme pour des températures $T_{\text{Sub}} \geq 350$ °C. Par ailleurs, le calcul du facteur FWHM du pic correspondant à cette phase polycristalline montre que le précurseur avec le plus grand domaine de cohérence est celui déposé avec une température $T_{\text{Sub}} = 450$ °C.

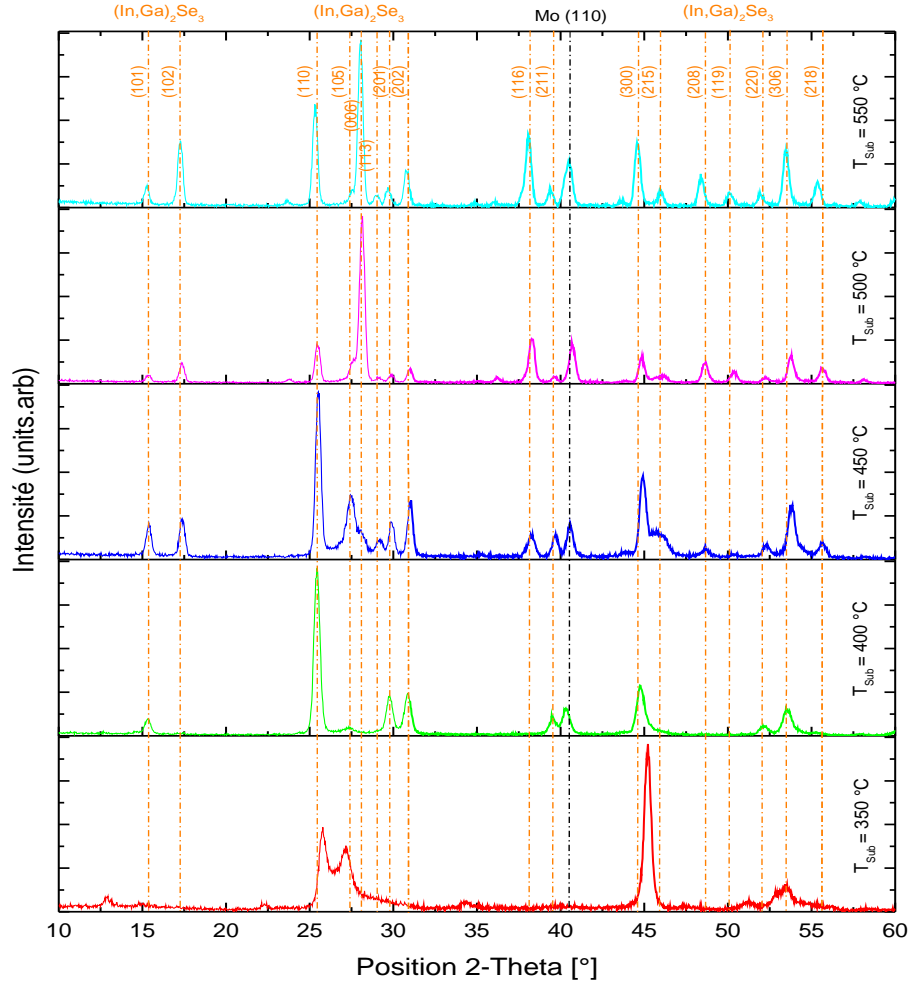


Figure 5.16.: Diffractogrammes de rayons-X des précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ déposés avec différentes températures T_{Sub} . La position du pic de Mo a été indexé selon la fiche ICDD 00-001-1207 [99] et les positions des pics du $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ ont été indexés selon la fiche ICSD 634424 [100].

Analyse et discussion

Cette étude présente les caractéristiques morphologiques et structurales des différentes d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Ces analyses montrent l'influence de la température du substrat T_{Sub} sur ces caractéristiques. Les résultats de cette étude peuvent être comparés à celles réalisées par Mise et Nakada [128]. Ces auteurs ont déposé des précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ par co-évaporation et se sont également intéressés à l'effet de la température de substrat sur les propriétés morphologiques et structurales des différentes couches. Ceux-ci ont ainsi démontré que la rugosité et la taille de grains des précurseurs augmente en fonction de cette température. De la même façon, ils ont démontré que l'orientation préférentielle du composé $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ est fonction de ce paramètre. Dans leur cas, le plan prédominant des couches déposées avec une

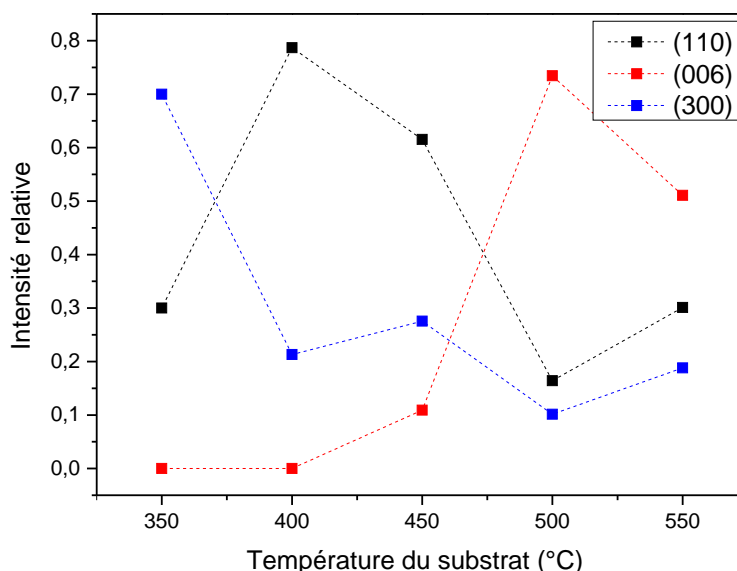


Figure 5.17.: Évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la température T_{sub} . L'intensité relative correspond au rapport entre l'intensité du pic du plan analysé et la somme totale des intensités des pics prédominants. Dans ce cas le plans prédominants sont : ((110), (006) et (300)).

température $T_{sub} \geq 300$ °C est le plan (110), tandis que le plan (006) est le plan préférentielle de celles déposées à $T_{sub} = 200$ °C. Finalement, les analyses par spectroscopie Raman effectuées par ces auteurs ont démontré que l'intensité relative du pic correspondant à la phase polycristalline diminuait lorsque $T_{sub} = 500$ °C.

Dans le cas de cette étude, il a été prouvé qu'une température de substrat trop faible créait des couches peu compactes et sphériques, qui sont formées par une agrégation de grains. Les meilleurs précurseurs ont été ainsi réalisés lorsque la température T_{sub} était comprise entre 400 et 450 °C. L'orientation préférentielle obtenue avec ces températures est celle correspondant au plan (110). Pour des températures $T_{sub} \geq 500$ °C, l'orientation préférentielle est celle correspondant au plan (006). Avec ces températures élevées, la morphologie évolue et la cristallinité diminue. Ceci a été corroboré par MEB et par spectroscopie Raman. Ainsi, il a été possible de fixer la température de dépôt la plus adaptée pour déposer le composé d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ pendant la première étape. Cette température a été fixée à 400 °C et servira donc de température initiale pour la séquence de dépôt en trois étapes.

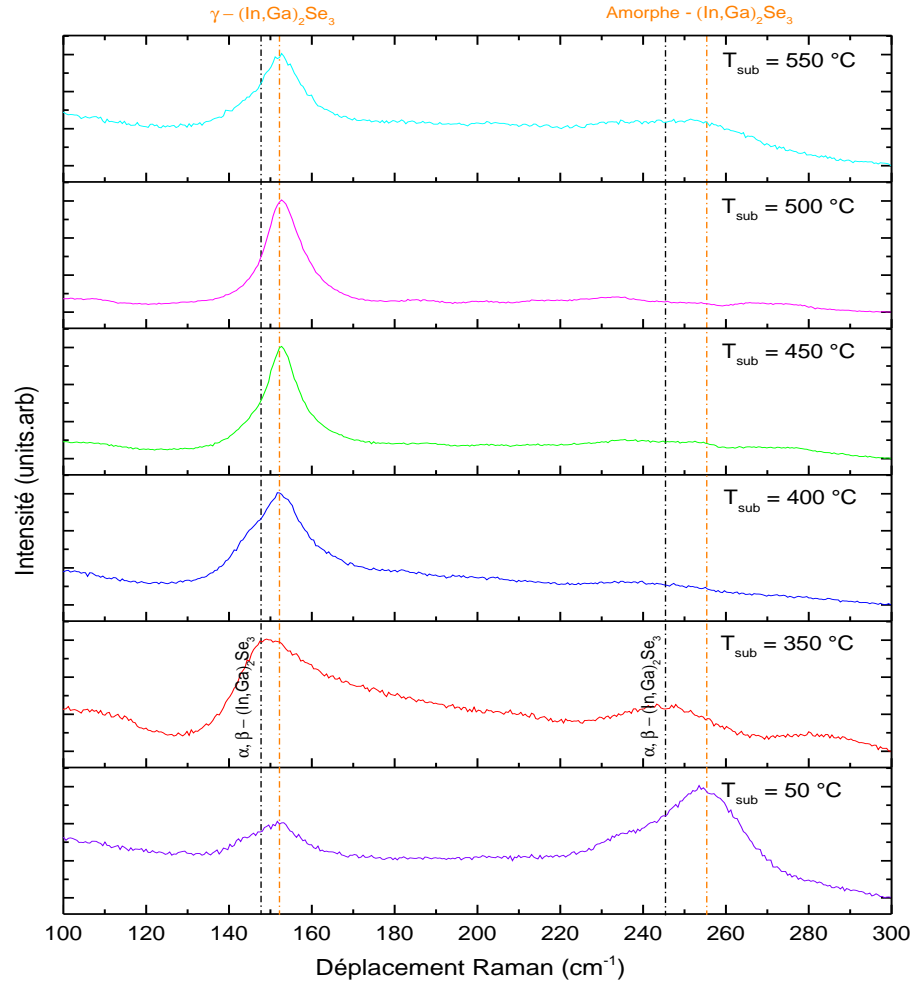


Figure 5.18.: Évolution du signal Raman des précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ déposés avec différentes températures T_{Sub} .

5.3.2. Synthèse et analyse de la deuxième étape : cristallisation du Cu_{2-x}Se et réaction du $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ avec le Cu et le Se

5.3.2.1. Influence de la température du substrat et de la puissance de pulvérisation sur la cristallisation du Cu_{2-x}Se

Comme il a été établi dans la section 1.3, lors d'un dépôt en trois étapes, il est indispensable d'augmenter la température de dépôt pendant que le cuivre est co-évaporé avec le sélénium. Ceci permet de favoriser l'interdiffusion des éléments et d'initier la croissance de gros grains. Cette deuxième température de dépôt ($T_{2,\text{Sub}}$), reste fixe jusqu'à la fin du dépôt des éléments métalliques, et est généralement comprise entre 550 et 600 °C. Elle joue un rôle essentiel sur la formation du composé Cu_{2-x}Se et donc sur la structure finale des absorbeurs. Le diagramme de phase du couple Cu-Se est présenté en annexe Appendice B. A partir de celui-ci, il est

possible d'établir que le Cu_{2-x}Se est stable jusqu'à 1130 °C et qu'au delà de 52,5 % de sélénium en composition atomique, le mélange devient liquide à partir de 523 °C. Par ailleurs, lors d'un procédé de co-évaporation, la cristallisation du Cu_{2-x}Se dépend des apports énergétiques de la température de dépôt. Toutefois, lors d'un procédé de pulvérisation cathodique, cette cristallisation et donc la croissance des couches est fonction de la température de dépôt, de la pression d'argon [131], ainsi que d'autres facteurs, comme la puissance appliquée aux cibles [132, 133, 134, 135]. Dans [136] il est établi que ces contributions peuvent être écrites de la façon suivante :

$$E_{tot} = E_{el} + E_{ion} + E_{pl} + E_t + E_{gas} + E_{refl} + E_{sp} + E_{cond} \quad (5.1)$$

où E_{el} et E_{ion} sont respectivement l'énergie due aux électrons incidents et au flux d'ions vers le substrat, E_{pl} et E_t les apports d'énergie correspondants aux radiations du plasma et aux radiations thermiques, E_{gas} et E_{refl} les apports énergétiques du gaz de travail et des ions réfléchis par la cible, E_{sp} l'apport en énergie cinétique dû aux atomes pulvérisés, et E_{cond} le flux d'énergie dû à la condensation des espèces métalliques sur le substrat.

Table 5.4.: Composition atomique et épaisseur des couches de Cu₂Se déposés avec différentes températures (T_{Sub}) et différentes puissance de pulvérisation.

$T_{Sub}(^{\circ}\text{C})$	P_{Cu} (W)	Cu [at. %]	Se [at. %]	[Cu]/[Se]
450	40	60,60	39,40	1,53
450	60	65,57	37,43	1,75
450	80	63,97	36,03	1,77
450	100	64,70	35,30	1,83
500	40	59,99	40,01	1,49
500	60	62,23	37,77	1,64
500	80	63,64	36,36	1,75
500	100	64,56	35,44	1,82
550	40	59,28	40,72	1,45
550	60	60,98	39,02	1,56
550	80	63,29	36,71	1,72
550	100	64,47	35,53	1,81
600	40	57,55	42,45	1,35
600	60	58,78	41,22	1,42
600	80	62,70	37,30	1,68
600	100	64,05	35,95	1,78

Ainsi, en plus de la température du chauffage du substrat, l'apport d'énergie généré par les atomes pulvérisés doit également être pris en compte. Augmenter la puissance de pulvérisation peut être un moyen de favoriser la cristallisation et de créer

des couches avec des morphologies différentes. Des dépôts ont été réalisés afin d'étudier l'influence de la puissance de pulvérisation et de la température de dépôt sur la cristallisation des couches de Cu_{2-x}Se. Pour cela, 16 dépôts hybrides de pulvérisation/évaporation ont été effectués sur des substrats de Mo/verre. La température T_{Se} employée pour la réalisation de ceux-ci a été de 190 °C, le temps de dépôt de 60 minutes et la pression totale a été de $7,0 \times 10^{-3}$ mbar. Le Tableau 5.4 présente les différentes puissances et températures employées pour effectuer ces dépôts, ainsi que les compositions mesurées par une analyse dispersive en énergie (EDX). Il est à noter que la température minimale ici utilisée a été choisie en fonction du modèle de Thornton (section 2.4), pour travailler dans la zone 2.

La Figure 5.19 présente l'évolution du rapport [Cu]/[Se] en fonction de la température de dépôt et de la puissance de pulvérisation. Celle-ci montre que ce rapport est bien fonction de ces deux paramètres. Le rapport [Cu]/[Se] augmente avec la puissance de pulvérisation appliquée. En revanche, lorsque la température de dépôt augmente, le rapport diminue. Ceci est peut être dû à la formation de Cu₂Se qui est volatil. La diminution du rapport [Cu]/[Se] en fonction de la température de dépôt est moins importante quand la puissance de pulvérisation augmente.

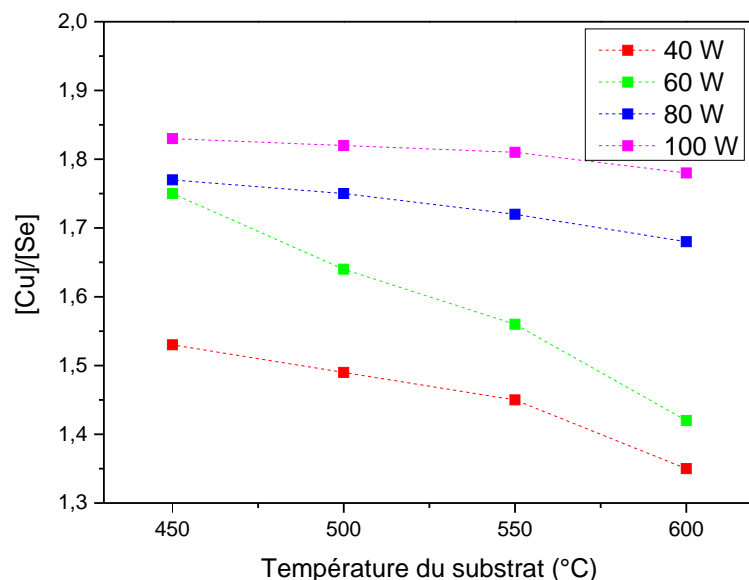


Figure 5.19.: Évolution du rapport [Cu]/[Se] en fonction de la température de dépôt et de la puissance de pulvérisation.

D'autre part, la Figure 5.20 présente une cartographie de composition EDX pour chaque couche de Cu_{2-x}Se déposée. Sur celle-ci, la composition est fonction de l'épaisseur des couches. Ainsi, la composition en cuivre au sein de la couche évolue en fonction de la puissance appliquée et de la température de dépôt. Cette figure met en évidence que pour une température donnée, la teneur en cuivre augmente avec la puissance de pulvérisation, ce qui est en accord avec le résultat précédent (Figure 5.19). D'un autre côté, lorsque la puissance reste fixe et que la température

augmente, la morphologie change et devient moins compacte. Ceci est plus évident pour les bases puissances. Des analyses MEB ont été effectuées pour confirmer ces changements de morphologie. La Figure 5.21 présente les images MEB en section de chaque couche de Cu_{2-x}Se réalisée. Ces micrographies révèlent que la taille de grains et l'épaisseur évoluent en fonction des paramètres de dépôt. Notamment, les morphologies les plus compactes sont obtenues pour les températures et les puissances les plus élevées.

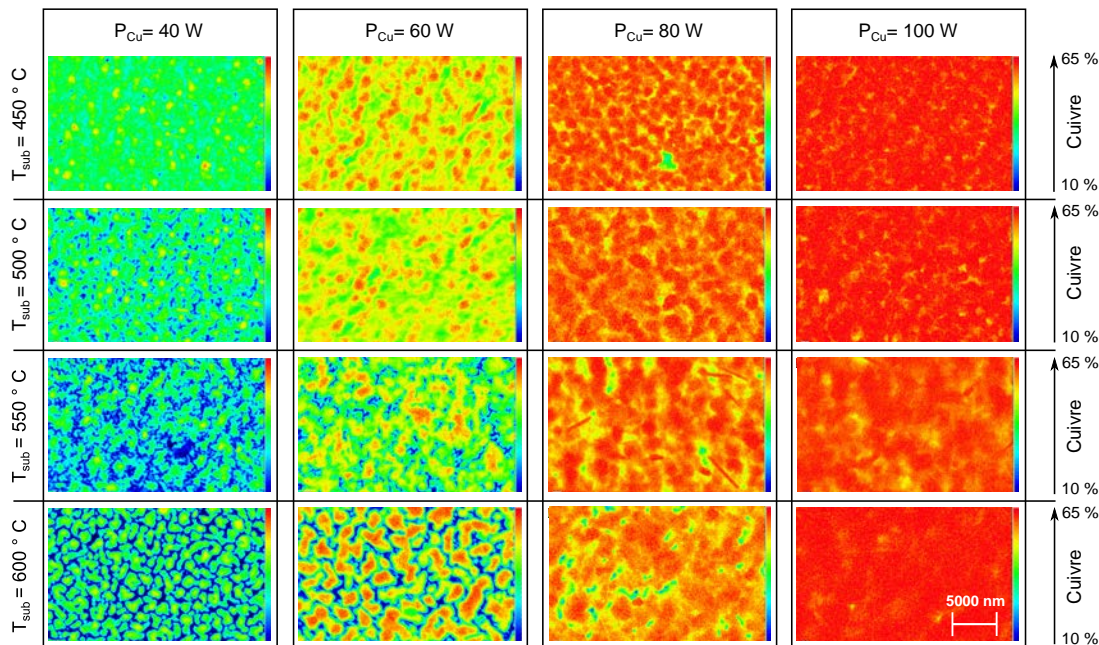


Figure 5.20.: Cartographie de composition des couches de Cu_2Se en fonction de la température T_{sub} et la puissance de pulvérisation P_{Cu} .

Analyse et discussion

Dans cette première partie de l'étude de la cristallisation du Cu_{2-x}Se , l'influence de la température de dépôt et de l'énergie due aux atomes pulvérisés sur la morphologie des couches ont été étudiés. Il a été ainsi démontré que le rapport $[\text{Cu}]/[\text{Se}]$ augmentait avec la puissance de pulvérisation appliquée à la cible de cuivre. De la même façon, il a été constaté que la taille de grains du binaire Cu-Se augmentait en fonction de la température de dépôt. La Figure 5.20 et la Figure 5.21 corroborent ceci. Avec de faibles puissances, de fines couches se créent avec des tailles de grains qui dépendent de la température T_{sub} . Il peut ainsi être remarqué qu'à faibles puissances, la coalescence et donc la taille des grains sont limités par l'apport en cuivre. Par contre, lorsque T_{sub} augmente, la coalescence devient plus importante, car la température favorise la diffusion en surface.

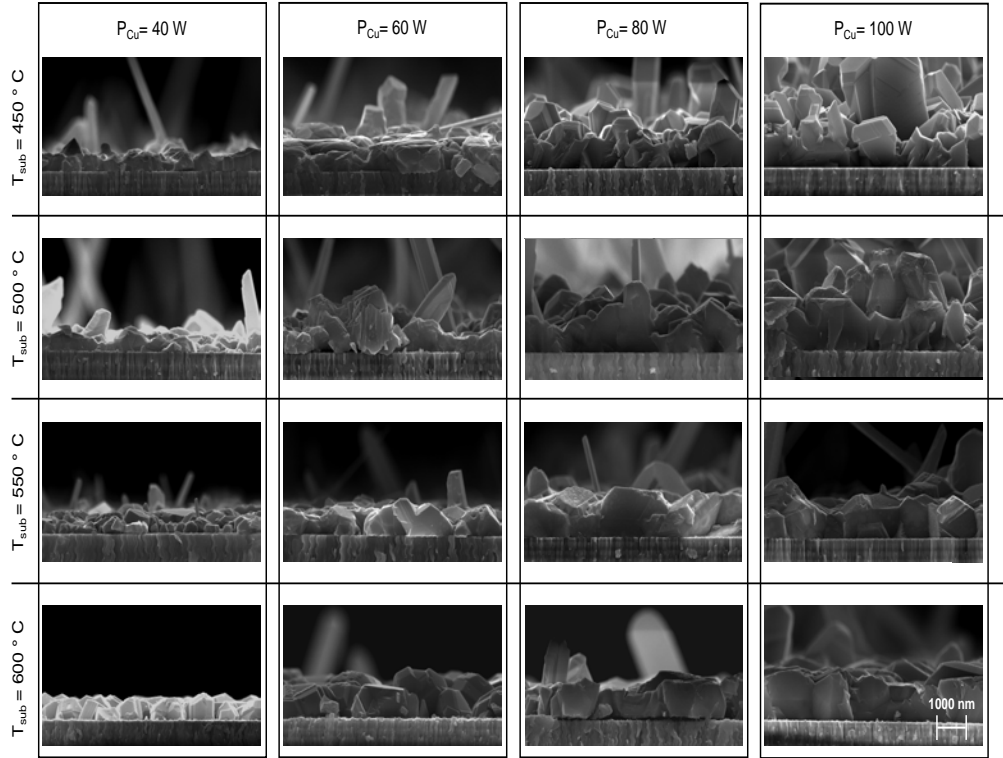


Figure 5.21.: Micrographies MEB en section des couches de Cu₂Se en fonction de la température T_{Sub} et la puissance de pulvérisation P_{Cu} .

Ces analyses corroborent ainsi que le procédé hybride développé produit des couches et donc de résultats qui peuvent être corrélés avec le modèle de Thornton présenté dans le chapitre 2. De plus, il a été démontré qu'un apport d'énergie, outre la température de dépôt, est celui généré par les atomes pulvérisés. Le fait d'augmenter la puissance de pulvérisation permet donc de créer des couches de morphologies très différentes.

Il reste à analyser l'effet de cette cristallisation sur le précurseur d'(In,Ga)₂Se₃. En effet, un flux trop élevé d'atomes bombardant le précurseur pourrait modifier la structure de celui-ci et détériorer la morphologie finale de l'absorbeur de CIGS. Les paragraphes suivants seront dédiés à l'analyse de l'effet de la puissance de pulvérisation et de la température de dépôt sur la réaction entre l'(In,Ga)₂Se₃ et le Cu_{2-x}Se.

5.3.2.2. Influence de la température du substrat et de la puissance de pulvérisation sur la réaction du (In,Ga)₂Se₃ avec le Cu et le Se

Différents dépôts ont été réalisés afin d'étudier l'influence de la puissance de pulvérisation et de la température de dépôt sur la réaction entre l'(In,Ga)₂Se₃ et le

Cu_{2-x}Se . Pour cela, 12 dépôts hybrides de pulvérisation/évaporation ont été effectués. Les précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ ont été fabriqués avec les conditions établies dans la sous-section 5.3.1. La T_{Sub} a été de 400 °C et le temps de dépôt a été de 60 minutes. Les dépôts de Cu_{2-x}Se ont été formés avec la même température d'effusion (190 °C) et la même pression totale que celles employées pour le dépôt des d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Les puissances de pulvérisation et les températures de dépôt utilisées, ainsi que la composition finale des couches sont présentés dans le Tableau 5.5. Le changement d'émissivité des couches a été analysé afin d'assurer la sur-stœchiométrie en cuivre des dépôts. Ainsi, le temps de dépôt des couches de Cu_{2-x}Se a été ajusté en fonction des conditions de dépôt.

Table 5.5.: Composition atomique des dépôts de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ réalisés avec différentes températures $T_{2,\text{Sub}}$ et différentes puissances P_{Cu} . Les résultats de composition atomique obtenus par XRF représentent la moyenne de 16 points de mesure sur une surface de $5 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

première étape		deuxième étape		composition		
$T_{\text{Sub}}(\text{°C})$	$P_{\text{GaSe/In}} \text{ (W)}$	$T_{2,\text{Sub}}(\text{°C})$	$P_{\text{Cu}} \text{ (W)}$	$[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$	$[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$	$[2\text{Se}]/([\text{Cu}]+3([\text{In}]+[\text{Ga}]))$
400	86/85	450	40	$1,05 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,00$	$1,14 \pm 0,01$
400	86/85	450	60	$1,05 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,00$	$1,09 \pm 0,02$
400	86/85	450	80	$1,21 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,02$
400	86/85	500	40	$1,04 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,02$
400	86/85	500	60	$1,01 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,00$	$1,03 \pm 0,01$
400	86/85	500	80	$1,07 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,02$
400	86/85	550	40	$1,07 \pm 0,12$	$0,24 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,05$
400	86/85	550	60	$1,21 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,01$	$1,24 \pm 0,02$
400	86/85	550	80	$1,31 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,03$
400	86/85	600	40	$1,03 \pm 0,09$	$0,24 \pm 0,02$	$1,22 \pm 0,05$
400	86/85	600	60	$1,32 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,01$	$1,35 \pm 0,02$
400	86/85	600	80	$1,08 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$

La Figure 5.22 présente les images MEB en section de chaque dépôt de réalisé. Ces micrographies révèlent l'influence de la température du substrat ($T_{2,\text{Sub}}$) et de la puissance de pulvérisation (P_{Cu}) sur la morphologie des couches. Les dépôts effectués avec une température $T_{2,\text{Sub}} = 450 \text{ °C}$ présentent une morphologie compacte et sans grains. Sur ceux-ci, l'effet de la puissance n'est pas visible. Les dépôts réalisés avec une température $T_{2,\text{Sub}} = 500 \text{ °C}$ présentent une morphologie moins compacte. Ceux-ci n'ont pas des grains de taille conséquente et leur surface est rugueuse. L'effet de la puissance de pulvérisation est plus important sur les couches effectuées avec une température $T_{2,\text{Sub}} \geq 550$. Par exemple, le dépôt effectué à 550 °C avec une puissance de pulvérisation de 80 W, présente une structure plus ordonnée que ceux déposées avec une puissance $P_{\text{Cu}} \leq 60 \text{ W}$. Ce dépôt contient des grains qui se forment en haut du dépôt. Par ailleurs, les couches déposées avec une température $T_{2,\text{Sub}} = 600 \text{ °C}$

et une puissance de pulvérisation $P_{Cu} \geq 60$ W ont une morphologie plus compacte et des grains plus larges. La hauteur de ces grains correspond presque à l'épaisseur totale des couches.

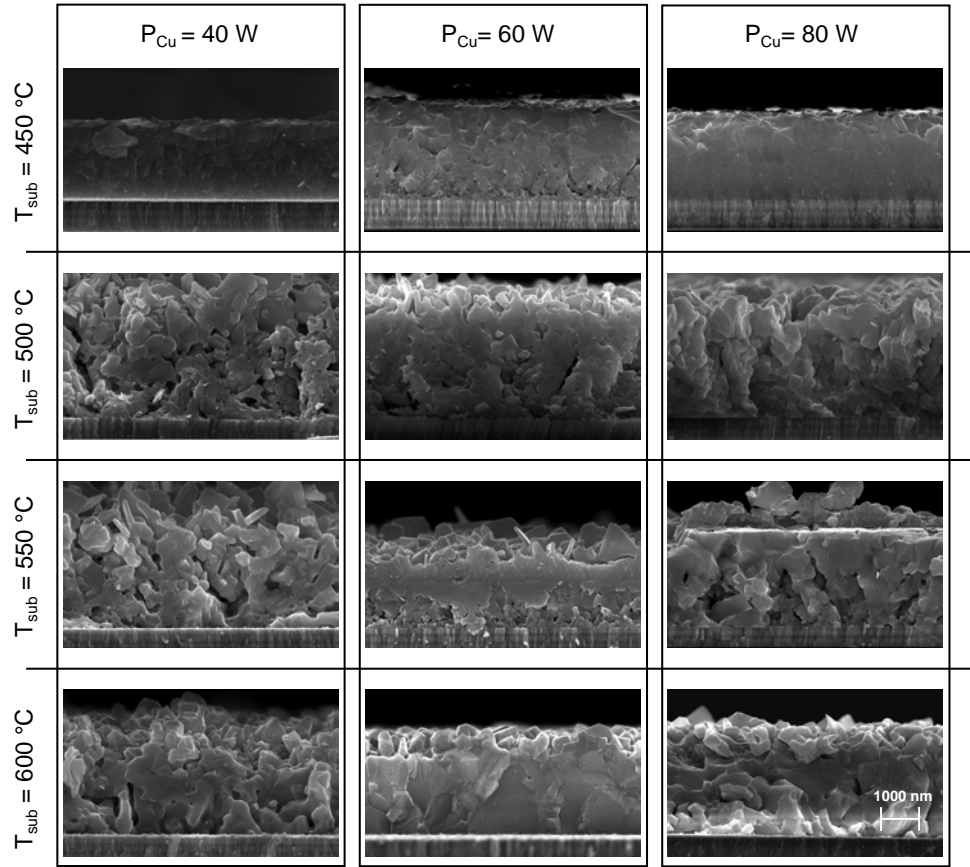


Figure 5.22.: Micrographies MEB en section des dépôts de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ réalisés avec différentes températures $T_{2,Sub}$ et différentes puissances P_{Cu} .

Il semble donc que la recristallisation des couches de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ s'effectue en utilisant des températures $T_{2,Sub} \geq 550$ °C. Ceci est plus marquant quand la puissance de pulvérisation est assez élevée ($P_{Cu} \geq 80$ W). Dans le cas où la température $T_{2,Sub} = 600$ °C, une puissance $P_{Cu} = 60$ W est suffisante pour créer cette recristallisation et générer une bonne diffusion entre les couches d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ et de Cu_{2-x}Se . Ces paramètres servent donc pour former un composé de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ compact.

Des analyses par DRX ont été réalisées afin d'étudier l'effet de la température de dépôt et de la puissance de pulvérisation sur les phases formées et leur orientation. La Figure 5.23 présente un exemple de l'évolution que suivent les différents pics correspondant aux plans prédominants en fonction de la température de dépôt. Dans ce cas, les diffractogrammes illustrés sont ceux des dépôts effectués avec une puis-

sance $P_{Cu} = 80$ W. Lorsque le Cu_{2-x}Se est déposé avec une température $T_{2,Sub} \leq 500$ °C, il existent deux phases au sein des couches. Ces deux phases peuvent être attribuées à un composé de CIGS contenant un taux de gallium très faible et au composé $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$. Les plans prédominants de ces composés sont les plans (112), (220),(204) et (312),(116). Ceux-ci sont situés respectivement à $2\theta = 26,72, 44,53$ et $52,59$ ° pour le composé pauvre en gallium et à $2\theta = 27,17, 45,06$ et $53,51$ ° pour le $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$. Pour contre, le dépôt effectué avec une température $T_{2,Sub} = 550$ °C, présente ce même mélange de phases, mais aussi un pic correspondant au composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$. Ce dernier est celui retrouvé dans les études précédentes (cf. sous-section 5.2.1). Les plans prédominants de ce composé sont situés à $2\theta = 26,89, 44,64$ et $52,94$ °. Finalement, dans le cas du dépôt effectué avec une température $T_{2,Sub} = 600$ °C, la seule phase présente est celle correspondant au composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ et donc à celui recherché.

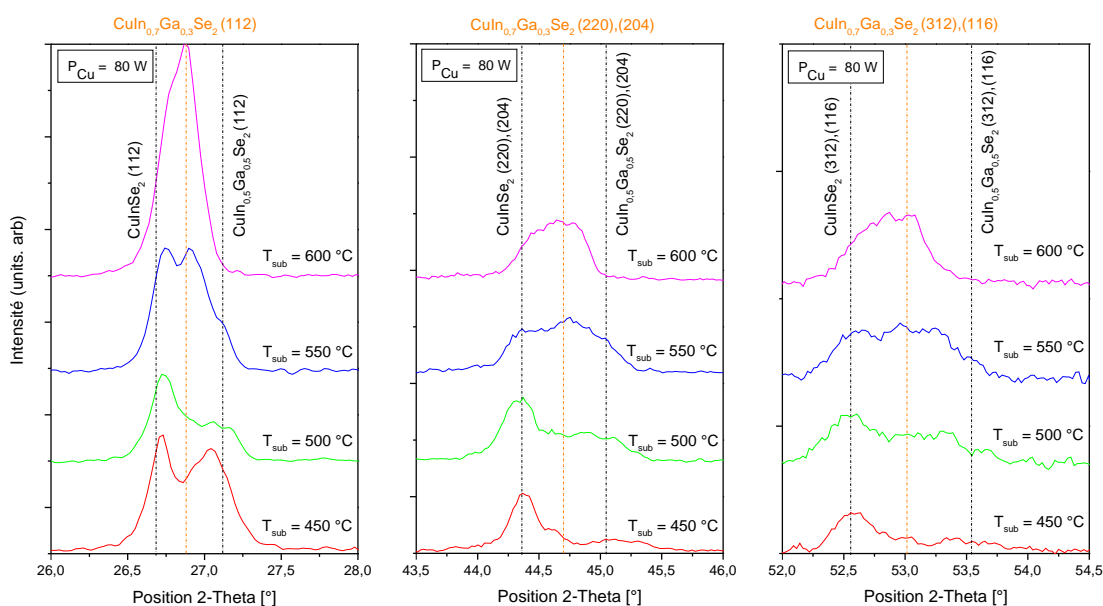


Figure 5.23.: Diffractogrammes de rayons-X des absorbeurs des dépôts de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ réalisés avec différentes températures $T_{2,Sub}$. La position du pic de Mo a été indexé selon la fiche ICDD 00-001-1207 [99] et les positions des pics du CuInSe_2 , du $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ et du $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ ont été indexés respectivement selon les fiches ICDD 00-023-0209, ICDD 00-035-1102 et ICDD 00-040-1488 [101, 100, 17].

La Figure 5.24 présente les diffractogrammes des films obtenues avec différentes valeurs de P_{Cu} et de $T_{2,Sub}$, dans la zone des pics correspondants au plan (112) du CIGS. Celle-ci met donc en évidence que le comportement décrit précédemment, peut être retrouvé lorsque la puissance de pulvérisation appliquée à la cible de cuivre est plus faible. Dans tous le cas, le composé $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ est présent à 600 °C. Il est à préciser que les différents décalages ici observés en fonction de la puissance P_{Cu} sont dus principalement à la teneur en gallium des précurseurs.

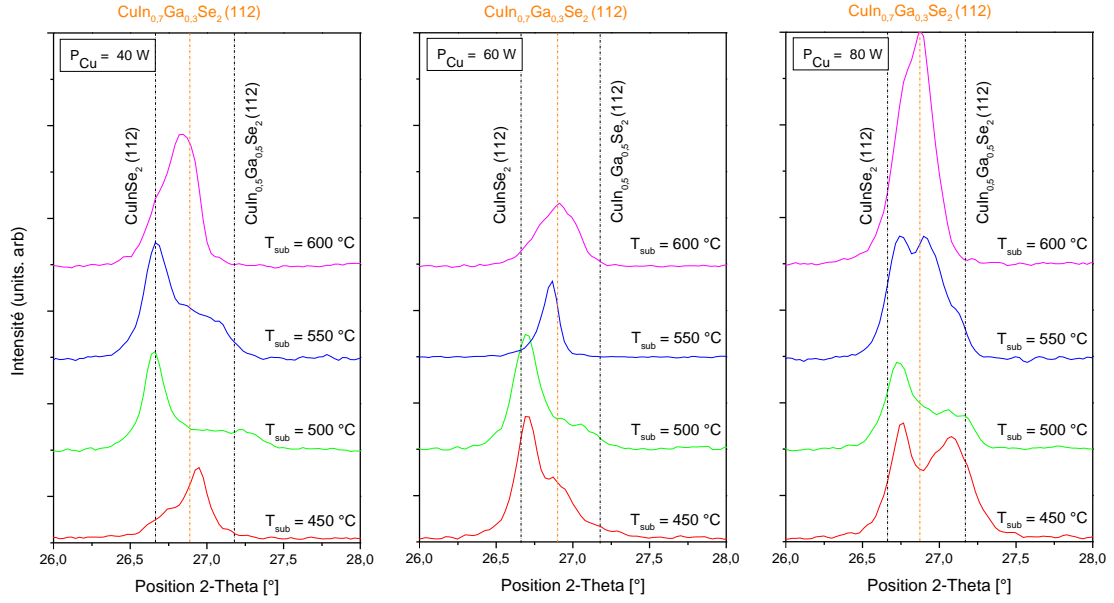


Figure 5.24.: Diffractogrammes de rayons-X des absorbeurs des dépôts de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ réalisés avec différentes puissances P_{Cu} . La position du pic de Mo a été indexé selon la fiche ICDD 00-001-1207 [99] et les positions des pics du CuInSe_2 , du $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ et du $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ont été indexés respectivement selon les fiches ICDD 00-023-0209, ICDD 00-035-1102 et ICDD 00-040-1488 [101, 100, 17].

Par ailleurs, l'évolution de l'intensité relative des plans prédominants du composé $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ a été tracée en fonction de puissance P_{Cu} pour les dépôts effectués avec une température $T_{2,\text{sub}} = 600$ °C (Figure 5.25). Il peut être observé que l'intensité relative du pic correspondant au plan (112) augmente avec la puissance, tandis que les intensités relatives des pics correspondant aux plans (220), (204) et (312), (116) diminuent lors de cette augmentation.

Analyse et discussion

Les analyses effectuées précédemment démontrent que la recristallisation et la diffusion des divers éléments formant les absorbeurs de CIGS sont fonction de la température de dépôt et de la puissance de pulvérisation. Il peut de cette façon être corroboré que le gallium diffuse plus lentement que le cuivre et l'indium [137, 96]. Dans ce cas, pour des températures $T_{2,\text{sub}} \leq 500$ °C il existent deux phases, avec deux teneurs en gallium différentes : une phase riche en gallium ($\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$) en face arrière de l'absorbeur et une phase proche du composé CuInSe_2 à la surface. Ces phases se transforment en $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ lorsque la température $T_{2,\text{sub}} \sim 600$ °C. Ce qui signifie que la distribution du gallium s'homogénéise pour les hautes températures de dépôt.

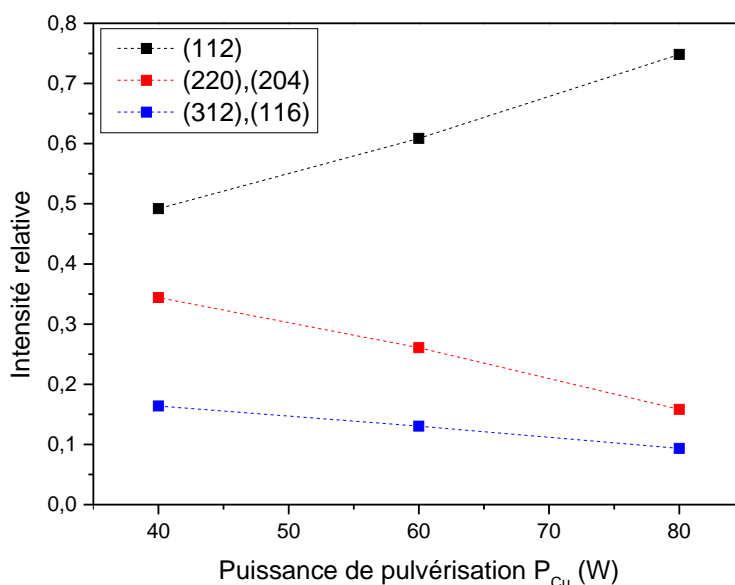


Figure 5.25.: Évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la puissance P_{Cu} . L'intensité relative correspond au rapport entre l'intensité du pic du plan analysé et la somme totale des intensités des pics prédominants. Dans ce cas le plans prédominants sont : ((112), (220),(204) et (312),(116)).

Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Beck *et al.* [138], qui avaient démontré lors de recuits à différentes températures, une diffusion du gallium vers la surface du dépôt, uniquement quand la température est assez élevée (~ 550 °C). Par ailleurs, Kessler *et al.* [139, 140] ont démontré que cette température de dépôt contrôle l'intensité relative des plans prédominants.

De le cas de cette thèse, il a été constaté que la puissance de pulvérisation contrôle l'intensité relative des plans prédominants. Cependant, il n'a pas été observé l'effet de la température, à cause de la présence des différentes phases.

Ces études permettent ainsi de fixer une température de dépôt pour la deuxième étape de la séquence analysée. Cette température peut être fixée à 600 °C. Néanmoins, pour réaliser une analyse comparative avec le dépôt de CIGS réalisé en une étape, cette température de dépôt sera fixée à 590 °C. Cette valeur de température a été aussi celle utilisée pour les analyses de spectroscopie d'émission optique (cf. section 4.4).

5.3.3. Synthèse et analyse de la troisième étape : deuxième dépôt d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ et formation du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Le rôle de la troisième étape est de réajuster la composition globale de l'absorbeur, pour ainsi obtenir une couche légèrement déficitaire en cuivre et un double gradient

de gallium. Cette troisième étape s'effectue généralement avec la même température employée pour déposer le Cu_{2-x}Se. Dans ce cas, elle a été fixée à 590 °C. Ainsi, pour l'étude de l'influence de la dernière étape, il se fera varier uniquement le temps de dépôt. Ceci, afin d'obtenir des absorbeurs avec des teneurs en cuivre différentes et pouvoir comparer les caractéristiques obtenues avec celles des dépôts de CIGS en une étape.

5.3.3.1. Influence de la teneur en cuivre des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se₂ déposés en trois étapes

Différents tests ont été réalisés afin d'analyser l'influence de la teneur en cuivre des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes. Pour cela, 4 dépôts de co-pulvérisation /évaporation ont été effectués. Les conditions de dépôt des couches de Cu_{2-x}Se / (In,Ga)₂Se₃ réalisées pendant la première et la deuxième étape, ont été celles utilisées lors de l'étude précédente. La température T_{Sub} et $T_{2,sub}$ avec lesquelles ceux-ci ont été fabriqués ont été donc 400 et 590 °C respectivement. Le temps de dépôt des couches de Cu_{2-x}Se a été ajusté par rapport au changement de l'émissivité des couches. Pour obtenir des couches avec des teneurs en cuivre différentes, le temps de dépôt de la troisième étape a été varié entre 20 et 35 minutes. Les puissances de pulvérisation, ainsi que le temps de dépôt de chaque étape et la composition finale des absorbeurs sont présentés dans le Tableau 5.6.

Table 5.6.: Composition atomique des absorbeurs de CIGS déposés avec différentes teneurs en cuivre. Les résultats de composition atomique obtenus par XRF représentent la moyenne de 16 points de mesure sur une surface de 5×2,5 cm².

deuxième étape			troisième étape			composition	
$T_{2,Sub}(^{\circ}C)$	P_{Cu} (W)	temps (min)	$T_{3,Sub}(^{\circ}C)$	$P_{GaSe/In}$ (W)	temps (min)	[Cu]/([In]+[Ga])	[Ga]/([In]+[Ga])
590	60	45	590	86/85	35	0,63 ± 0,04	0,29 ± 0,02
590	60	45	590	86/85	30	0,70 ± 0,03	0,32 ± 0,01
590	60	50	590	86/85	25	0,89 ± 0,02	0,39 ± 0,01
590	60	45	590	86/85	20	0,92 ± 0,03	0,34 ± 0,01

La Figure 5.26 présente les images MEB de surface en section de chaque absorbeur réalisé pour cette étude. Différents types de morphologie peuvent être observées. Une morphologie peu compacte peut être retrouvée dans le cas de l'absorbeur déposé avec le taux de cuivre le plus faible ($y = 0,63$), tandis que des grains plus larges peuvent être observés en bas de l'absorbeur contenant une teneur en cuivre $y = 0,70$. L'absorbeur déposé avec une teneur $y = 0,89$ présente des petits grains plus compacts, alors qu'une structure assez endommagée est observée dans le cas du dépôt le plus riche en cuivre. Il peut également être observé que la surface de tous les absorbeurs est rugueuse et présente des petites colonnes très séparées.

La Figure 5.27 présente les résultats obtenus par analyse DRX sur chacun de ces absorbeurs. Sur cette figure, il peut être observé que ceux-ci présentent une orientation

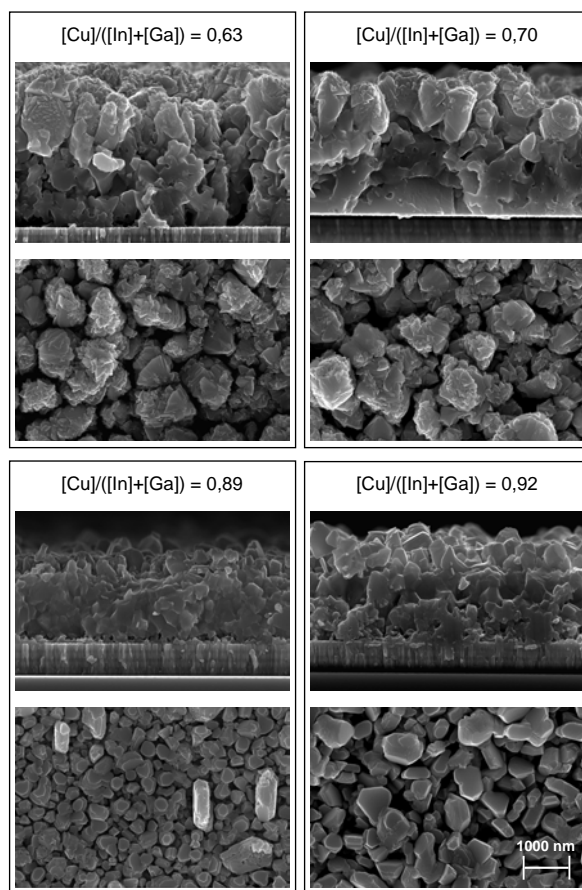


Figure 5.26.: Micrographies MEB de surface des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes avec différentes teneurs en cuivre.

préférentielle selon le plan (112). La position de pics correspondant à ces orientations est dans tous le cas conservée. Ainsi, il peut être observé que le plan (112) des couches est situé à $2\theta = 26,96^\circ$, le doublet (220),(204) à $2\theta = 44,86^\circ$, et le doublet (312),(116) à $2\theta = 53,07^\circ$. Le calcul du facteur FWHM montre que de façon générale la cristallinité des absorbeurs devient plus importante quand le taux de cuivre augmente. Cependant, il est à noter que la valeur de largeur à mi-hauteur la plus faible est celle de l'absorbeur déposé avec une teneur $y = 0,89$ (FWHM = 0,184); alors que celle de l'absorbeur le plus riche en cuivre est beaucoup plus importante (0,310).

La Figure 5.28 présente l'évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la teneur en cuivre et du temps de dépôt. Ainsi, il peut être observé que l'intensité relative du pic correspondant au plan (112) est plus importante lors du dépôt effectué avec un temps $T_{3\text{-étape}} = 25$ min et donc pour l'absorbeur contenant une teneur $y = 0,89$. L'intensité relative correspondant aux plans (220),(204) et (312),(116) atteint sa valeur la plus faible lors de ce dépôt. Les dépôts effectués avec

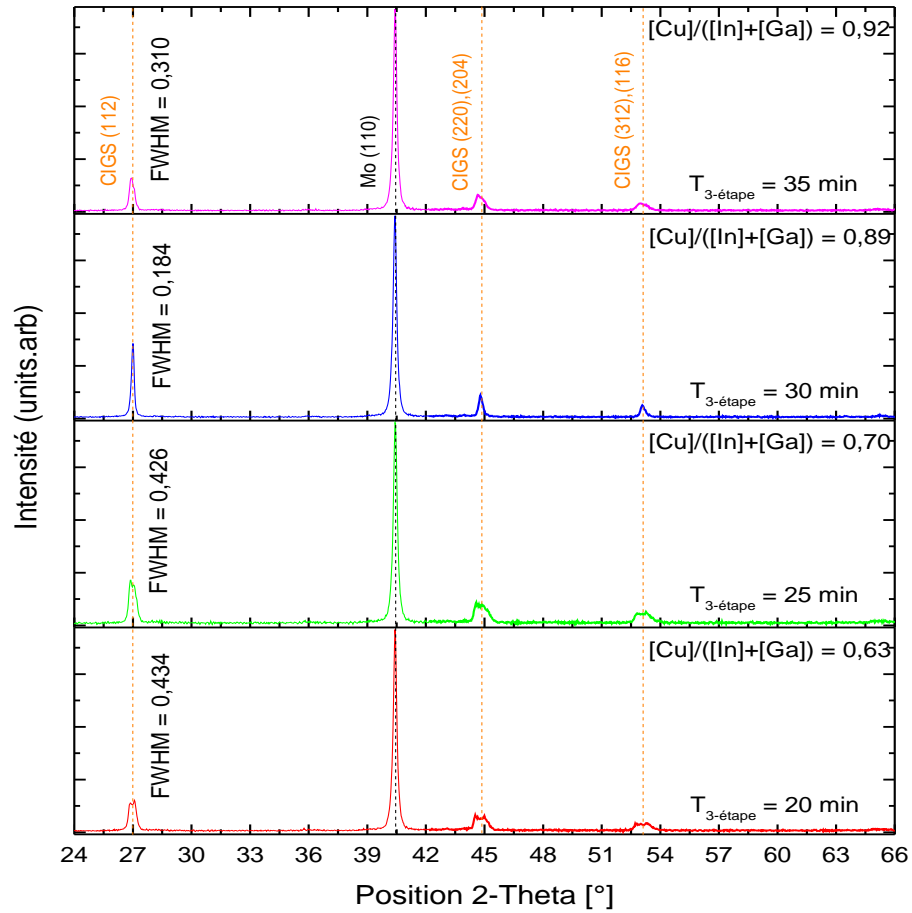


Figure 5.27.: Diffractogrammes de rayons-X des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes avec différentes teneurs en cuivre. La position du pic de Mo a été indexé selon la fiche ICDD 00-001-1207 [99] et les positions des pics de CIGS ont été indexés selon la fiche ICDD 00-035-1102 [100].

une temps $T_{3-étape} = 20, 30$ et 35 minutes, présentent des intensités relatives très proches.

La Figure 5.29 présente les résultats des analyses de spectroscopie Raman effectuées sur chaque absorbeur. Sur celle-ci, ils peuvent être retrouvés les mêmes pics que lors du dépôt en une étape, ainsi que la même tendance entre ceux-ci. Des phases OVC à 153 cm^{-1} apparaissent quand la teneur en cuivre est trop faible, et des modes secondaires entre 210 et 260 cm^{-1} sont visibles pour les temps de dépôt les plus courts. Le mode dominant du CIGS est situé à 178 cm^{-1} . De plus, l'apparition d'une nouvelle phase située à 185 cm^{-1} qui correspond a une phase poly-type ordonnée du CIGS appelée CuAu. Celle-ci diffère de la structure chalcopyrite car sur certain sites les atomes de cuivre et d'indium sont inversés [13]. Par ailleurs, le calcul du facteur FWHM démontre que l'absorbeur le plus cristallin est celui contenant une teneur $y = 0,89$. La Figure 5.30 présente le rapport entre l'intensité normalisée du

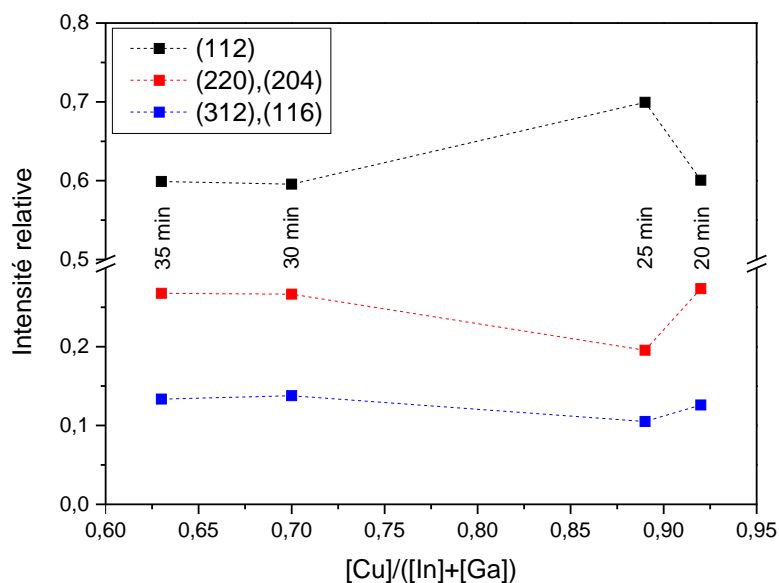


Figure 5.28.: Évolution de l'intensité relative des plans prédominants, en fonction de la teneur en cuivre. L'intensité relative correspond au rapport entre l'intensité du pic du plan analysé et la somme totale des intensités des pics prédominants. Dans ce cas le plans prédominants sont : ((112), (220),(204) et (312),(116)).

mode dominant A_1 et l'intensité du pic associé à la phase OVC, en fonction de la teneur en cuivre.

Les analyses d'émission optique par décharge lumineuse ou GD-OES sont présentées sur la Figure 5.31. Celle-ci présente les 4 profils de composition en profondeur obtenus. La concentration du gallium en face arrière est la même, lorsque les couches sont déposées avec un temps $T_{3\text{-étape}} = 20, 30$ et 35 minutes (~ 15 at. %). Cette concentration est moins importante pour le dépôt effectué avec un temps $T_{3\text{-étape}} = 25$ minutes (~ 13 at. %). En revanche, ce dernier absorbeur présente une concentration de gallium plus importante au sein de la couche et en face avant. Pour les absorbeurs déposés avec un temps $T_{3\text{-étape}} = 20, 30$ et 35 minutes, la composition évolue en fonction du temps de dépôt. Pour ceux-ci, la concentration du gallium en face avant devient plus importante lorsque le temps de dépôt de la troisième étape augmente. De cette façon, il peut être établi que l'absorbeur qui présente le gradient le moins prononcé, est celui déposé avec un temps $T_{3\text{-étape}} = 25$ minutes ($y = 0,89$). D'autre part, en analysant la concentration du cuivre, il peut être observé que les surfaces des absorbeurs deviennent déficitaires en cuivre, lorsque le temps de la troisième étape augmente. Par ailleurs, à la différence des profils observés lors de dépôts de CIGS en une étape, aucune augmentation de la concentration de sélénium n'est observée à l'interface de CIGS/Mo.

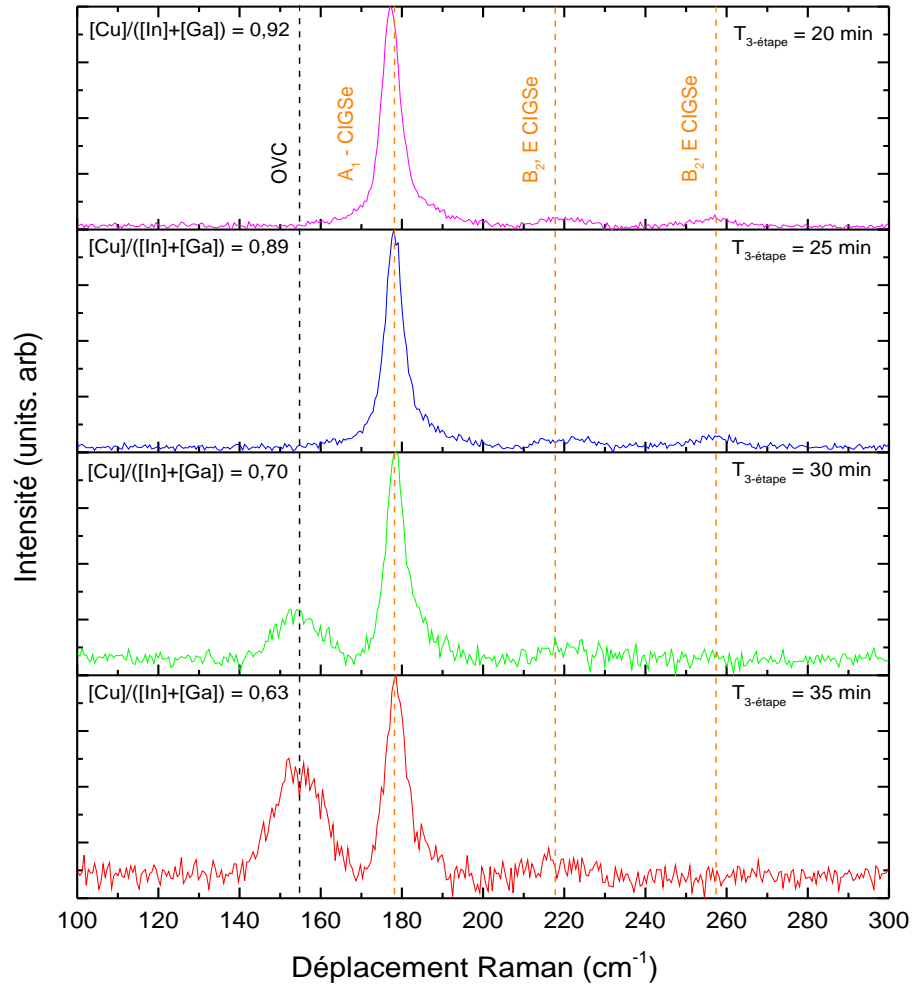


Figure 5.29.: Évolution du signal Raman des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes avec différents teneurs en cuivre.

Analyse et discussion

Les études réalisées dans cette section montrent qu'il est possible de réaliser des absorbeurs de CIGS en trois étapes avec le procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation. Celles-ci montrent qu'en variant le temps de dépôt de la troisième étape ($T_{3-étape}$), il est possible de contrôler la diffusion des éléments formant celui-ci et donc la composition des absorbeurs. Ces études peuvent être comparées à celles réalisées par Caballero et al. [96], où le temps de dépôt de la troisième étape a été varié, lors d'un procédé effectué par co-évaporation. De la même façon que pour cette étude, dans [96] il a été démontré que lorsque le temps $T_{3-étape}$ est trop important, le cuivre devient déficitaire à la surface de l'absorbeur. Cette diminution entraîne la formation d'une phase OVC, qui présente des épaisseurs différentes en fonction du temps de dépôt. Cela peut être constaté sur la Figure 5.30, où le rapport $I(OVC)/I(A_1-CIGS)$ diminue lorsque la teneur y augmente et donc quand le temps

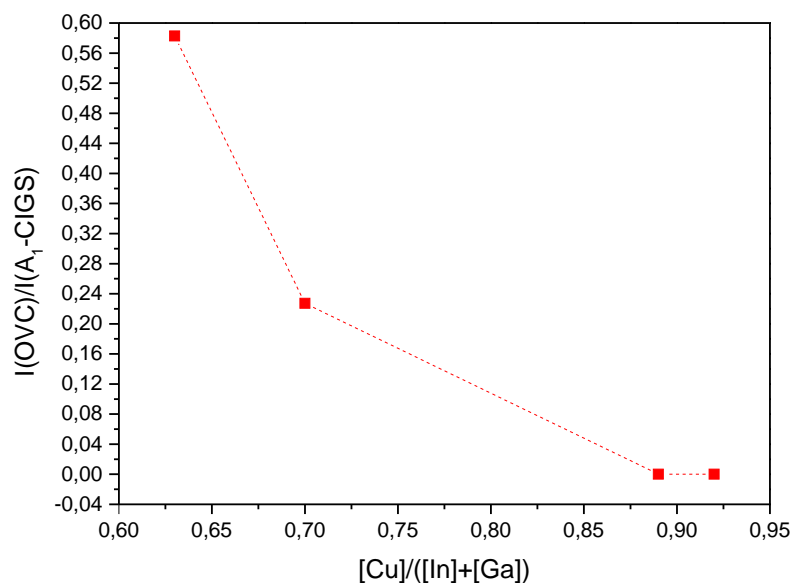


Figure 5.30.: Évolution du rapport entre l'intensité du mode dominant du CIGS (A_1) et l'intensité du pic associé à la phase OVC.

$T_{3\text{-étape}}$ décroît.

D'autre part, à partir des micrographies MEB présentées dans la Figure 5.26 il peut être observé que la morphologie des couches peut varier drastiquement en fonction du temps $T_{3\text{-étape}}$ et de la composition globale. Il est donc très difficile de comparer les morphologies obtenues dans cette étude et les différents phénomènes de recristallisation avec les couches déposées par un procédé en trois étapes. Cette différence peut être attribuée à divers paramètres, comme par exemple les forts flux de pulvérisation employés pour le dépôt des espèces métalliques pendant la troisième étape, ainsi que les fortes températures employées pour la troisième étape.

Conclusion sur l'influence de la teneur en cuivre des absorbeurs de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ déposés en trois étapes

Dans cette section, la possibilité de réaliser une séquence de dépôt en trois étapes à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation a été montrée. Pour étudier l'adaptabilité de cette séquence, chacune des étapes a été optimisée. L'influence de la température du substrat de la première étape (T_{sub}) sur les propriétés morphologiques et structurales des précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ a été étudiée. À partir des analyses MEB, DRX et spectroscopie Raman, il a pu être établi que la température T_{sub} la plus adaptée au procédé, variait entre 400 et 450 °C. Avec ces valeurs de température il a été possible d'obtenir des couches compactes, orientées selon le plan (110) et avec une cristallinité importante. Une température de 400 °C a ensuite été conservée par la suite de la séquence.

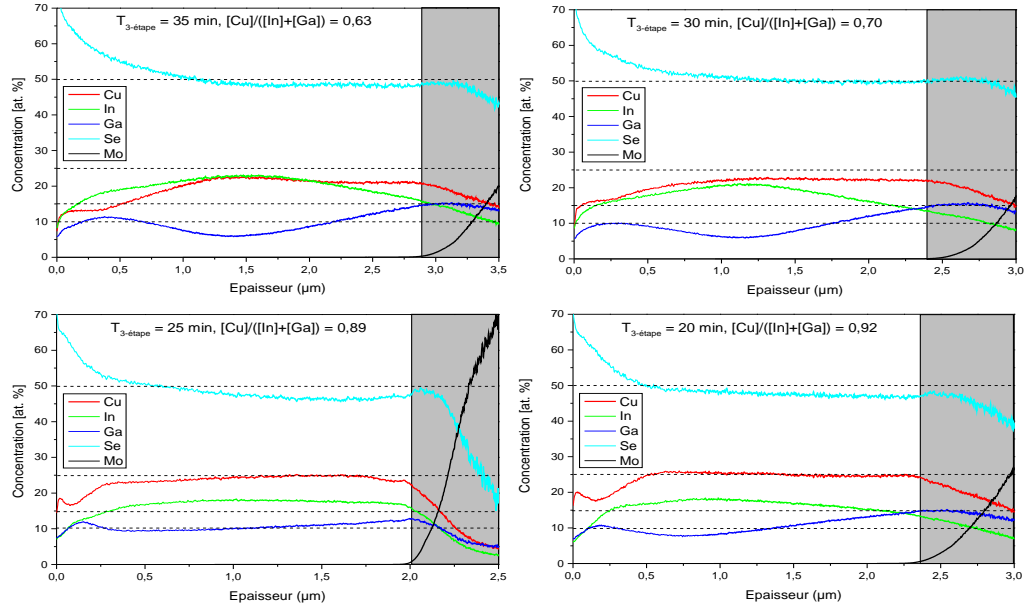


Figure 5.31.: Profils de composition obtenus par GD-OES des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes avec différentes teneurs en cuivre.

Par ailleurs, pour mieux comprendre les différents mécanismes de cristallisation et les phénomènes de diffusion qu'ont lieu pendant la deuxième étape, l'impact de la température de dépôt $T_{2,Sub}$ et de la puissance de pulvérisation appliquée à la cible de cuivre P_{Cu} sur la morphologie et la structure des couches a été analysé. Dans un premier temps, le composé Cu_{2-x}Se a été déposé directement sur du Mo/verre pour pouvoir étudier les différents apports d'énergie. Ceci a permis de constater que le fait varier la température de dépôt et la puissance de pulvérisation entraînait la formation de couches avec de coalescences très différentes. Ensuite, la réaction du composé Cu_{2-x}Se avec les précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ a été étudiée. Ces analyses ont démontré que la diffusion des éléments métalliques était différente, notamment entre l'indium et le gallium et dépend de la température de dépôt. Elle a ensuite été fixée à 590 °C, pour pouvoir réaliser des analyses comparatives avec les absorbeurs de CIGS déposés en une étape.

Finalement, des absorbeurs de CIGS avec des teneurs $y < 1$ ont été réalisés en faisant varier le temps de dépôt de la troisième étape ($T_{3-étape}$). Ceux-ci ont pu être comparés en structure et composition avec les absorbeurs fabriqués par co-évaporation présentés dans la littérature. A partir des analyses de GD-OES, de DRX et de spectroscopie Raman, il a été prouvé que la différence entre la diffusion des éléments, ainsi que la présence d'une phase déficitaire en cuivre, se crée en fonction du temps $T_{3-étape}$. Par ailleurs, il a été constaté que la morphologie des absorbeurs réalisés était généralement différente de celle des couches produites lors d'un procédé en trois étapes par co-évaporation.

5.4. Conclusion

Dans ce chapitre, différents absorbeurs de CIGS ont été synthétisés à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation. Dans la première partie, l'influence de la température appliquée à la cellule d'effusion, ainsi que le temps de sélénsation avant les dépôt des espèces métalliques sur la structure et la morphologie des absorbeurs, ont été étudiés. Ces études ont permis d'établir un procédé de référence pour assurer la faisabilité et la répétabilité des différents dépôts. Il a été démontré que lorsque les dépôts étaient réalisés avec des températures $T_{Se} \geq 200$ °C, et donc en RPC, des modifications de surface assez importantes sur les cibles se produisaient entraînant des variations du taux de pulvérisation. Celles-ci provoquent une réduction du rendement de pulvérisation et donc un dépôt peu homogène. De plus, l'analyse du temps de sélénsation avant le dépôt des espèces métalliques a mis en évidence que l'interface entre le CIGS et le Mo pouvait être modifiée par le temps de pré-sélénsation. Ainsi, une température d'effusion de 190 °C et un temps de pré-sélénsation > 10 minutes ont été conservés comme paramètres standards pour les différents dépôts des absorbeurs de CIGS réalisés dans cette étude.

Dans la deuxième partie, des absorbeurs de CIGS ont été déposés en une étape pour analyser l'influence de la composition sur leurs propriétés morphologiques et structurales. Cette étude a démontré qu'à partir du procédé hybride, il était possible de synthétiser des absorbeurs comparables à ceux déposés avec la technique de co-évaporation. Les différentes couches réalisées ont montré l'adaptabilité du procédé pour produire des absorbeurs de composition et structure ajustable.

Finalement, une séquence de dépôt en trois étapes a été mise au point pour fabriquer des absorbeurs de CIGS avec des gradients de composition à partir du procédé hybride. Chaque étape de cette séquence a été optimisée. L'influence de la température appliquée pour chauffer le substrat sur la morphologie et la structure des précurseurs d'(In,Ga)₂Se₃ a été étudiée. Ceci a permis de fixer une température initiale de 400 °C pour la séquence de dépôt en trois étapes. Pour comprendre les mécanismes de cristallisation et de diffusion qui ont lieu durant la deuxième étape, l'effet de la température du substrat et de la puissance de pulvérisation sur les propriétés structurales des absorbeurs a été étudié. Il a été ainsi démontré que le rapport [Cu]/[Se] augmentait avec la puissance de pulvérisation appliquée à la cible de cuivre. De la même façon, il a été constaté que la taille de grains du binaire Cu-Se augmentait en fonction de la température de dépôt. La température de dépôt fixée pour cette étape a été de 590 °C. Enfin, le temps de dépôt de la troisième étape a été modifié pour fabriquer des couches de CIGS de composition différente. La morphologie des couches obtenues a été modifiée drastiquement avec la variation ce temps de dépôt. Celles-ci on pu être comparées à celles déposés lors d'un procédé en une étape.

6. Réalisation des cellules solaires : corrélation avec la séquence de dépôt et la composition

Introduction

Dans le chapitre précédent, la synthèse des absorbeurs de CIGS à partir de deux séquences de dépôt hybride différentes a été réalisée. Les absorbeurs fabriqués dans cette étude présentaient des morphologies et des structures différentes, obtenues en modifiant la composition de ceux-ci. Ces variations de composition influencent les performances optoélectroniques des cellules. Il est donc essentiel réaliser des dispositifs photovoltaïques à partir des absorbeurs, afin de valider leur qualité photoélectrique.

Dans un premier temps, les étapes de l'élaboration des cellules, ainsi que les conditions expérimentales pour la caractérisation de celles-ci seront présentées. Ensuite, l'influence de la teneur en cuivre des absorbeurs de CIGS sur les propriétés optoélectroniques sera étudiée. Ceci permettra de mettre en évidence les différences apportées pour les deux séquences de dépôt utilisés (1 et 3 étapes).

6.1. Étapes de l'élaboration d'une cellule solaire à base de Cu(In,Ga)Se_2

Les cellules solaires à base de CIGS présentées dans ce chapitre ont été réalisées en suivant l'empilement décrit dans la section 1.2. De ce fait, avant d'étudier les propriétés optoélectroniques, il convient de décrire les différentes couches utilisées pour former l'hétérojonction, ainsi que le procédé de délimitation de surface des cellules.

6.1.1. La couche tampon

La couche tampon employée pour la réalisation des cellules est une couche de sulfure de cadmium (CdS) possédant un gap d'environ 2,4 eV, dont l'épaisseur est comprise

entre 30 et 50 nm. Cette couche est déposée à 60 °C par bain chimique (CBD). Du point de vue électrique, celle-ci permet d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIGS et la couche fenêtre, ainsi que de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. De plus, elle sert de couche protectrice, lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche fenêtre de ZnO [141]. Les précurseurs les plus couramment employés pour le dépôt de CdS par CBD sont présentés plus en détail dans [142].

6.1.2. La couche fenêtre

La couche fenêtre utilisée est une structure contenant une couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i-ZnO) de 80 nm d'épaisseur et une couche d'oxyde de zinc dopé aluminium (ZnO :Al) d'environ 400 nm. Celles-ci sont déposées par pulvérisation cathodique en RF. Le i-ZnO sert à limiter les pertes électriques dues aux inhomogénéités dans l'absorbeur, en empêchant les défauts du CIGS de dominer le V_{oc} [143]. De son côté, le dopage de la couche de ZnO par l'aluminium permet de la rendre plus conductrice sans pour autant diminuer le gap. Ainsi, avec des largeurs de bande interdite comprises entre 3,30 et 3,50 eV, elle permet de réduire les pertes dans l'ultraviolet.

6.1.3. Gravure mécanique

Lorsque l'empilement est complété, des cellules carrées de surface 0,1 cm² sont été isolées mécaniquement et un contact électrique sur le substrat de molybdène est pris afin que les cellules puissent être caractérisées. Cette délimitation des cellules a été réalisée sur des échantillons de 5 × 2,5 cm², pour obtenir en moyenne 78 cellules par dépôt.

6.2. Conditions expérimentales pour la caractérisation des cellules solaires

Les caractéristiques densité de courant-tension $J(V)$ présentées dans ce chapitre ont été effectuées à l'aide d'un simulateur de classe AAA. Ces caractéristiques ont été enregistrées dans l'obscurité et sous éclairément AM1.5 (cf. section 1.1), avec une puissance totale normalisée à 1000 W/m², et une température de l'échantillon fixée à 25 °C. Les mesures sous illumination et à l'obscurité ont été effectuées après 60 minutes d'exposition à la lampe du simulateur solaire, le temps que la réponse de la cellule se stabilise. Par ailleurs, les courbes du rendement quantique externe des cellules les plus représentatives des échantillons ont été également enregistrées.

L'effet des résistances parasites et donc des résistances séries (R_s) et parallèles (R_p) définis dans section 1.1 a été aussi étudié. Pour cela, les courbes $J(V)$ enregistrées

dans l'obscurité ont été ajustées à l'aide d'un programme réalisé par J.P. Connolly en considérant l'Équation 1.3. Ces ajustements ont été réalisés sur des courbes $J(V)$ représentées en échelle logarithmique, car pour une diode idéale cette relation est exponentielle. Dans ce cas, les facteurs d'idéalité ont été fixés à 1 et à 2 pour la première et la deuxième diode respectivement. De cette façon, les valeurs du courant de saturation des deux diodes, ainsi que les valeurs des résistances R_s et R_p ont pu être obtenues.

6.3. Cellules solaires à base de absorbeurs de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ déposés en une étape

6.3.1. Influence de la teneur en cuivre sur les propriétés optoélectroniques

L'objectif général de cette première partie est d'analyser les caractéristiques optoélectroniques ou photovoltaïques qui peuvent être obtenues à partir des absorbeurs de CIGS déposés en une étape. L'idée est de comparer ces propriétés avec la composition globale des absorbeurs de CIGS composant les cellules. Les cellules solaires ici étudiées sont donc basées sur les absorbeurs utilisés et analysés dans la sous-section 5.2.1.

Sur la Figure 6.1 sont représentés les résultats des caractéristiques $J(V)$ sous éclaircissement et à l'obscurité des meilleures cellules obtenues en fonction de la teneur en cuivre. Lorsque la teneur en cuivre $y \leq 1$, les courbes $J(V)$ enregistrées sous éclaircissement se croisent avec celles des courbes enregistrées à l'obscurité. Ceci signifie que pour obtenir la même quantité de densité de courant en polarisation directe, la cellule à l'obscurité a besoin de consommer plus de tension que lorsqu'elle est sous illumination.

D'autre part, l'écart du croisement est plus important lorsque la teneur y est plus faible. Pour mettre ceci en évidence, les Figure 6.2 et Figure 6.3 présentent respectivement une superposition en échelle normale et en échelle logarithmique des courbes enregistrées à l'obscurité. Ce phénomène de décalage peut être expliqué par les discontinuités d'énergie établies entre les bandes de l'absorbeur et celle de la couche tampon de CdS. En effet, comme il a été montré dans la section 1.2, lorsqu'une couche déficitaire en cuivre (OVC) est présente à la surface de l'absorbeur, celle-ci limite les recombinaisons à l'interface avec le CdS. Cependant, quand cette couche devient trop épaisse, celle-ci engendre une résistance supplémentaire [25]. Ainsi, à partir de la Figure 6.3, pour les fortes densités de courant, il apparaît une courbure typique de l'effet d'une résistance R_s . Cette résistance augmente lorsque la teneur en cuivre diminue. À l'inverse, les résistances R_p sont trop faibles lorsque la teneur en cuivre augmente.

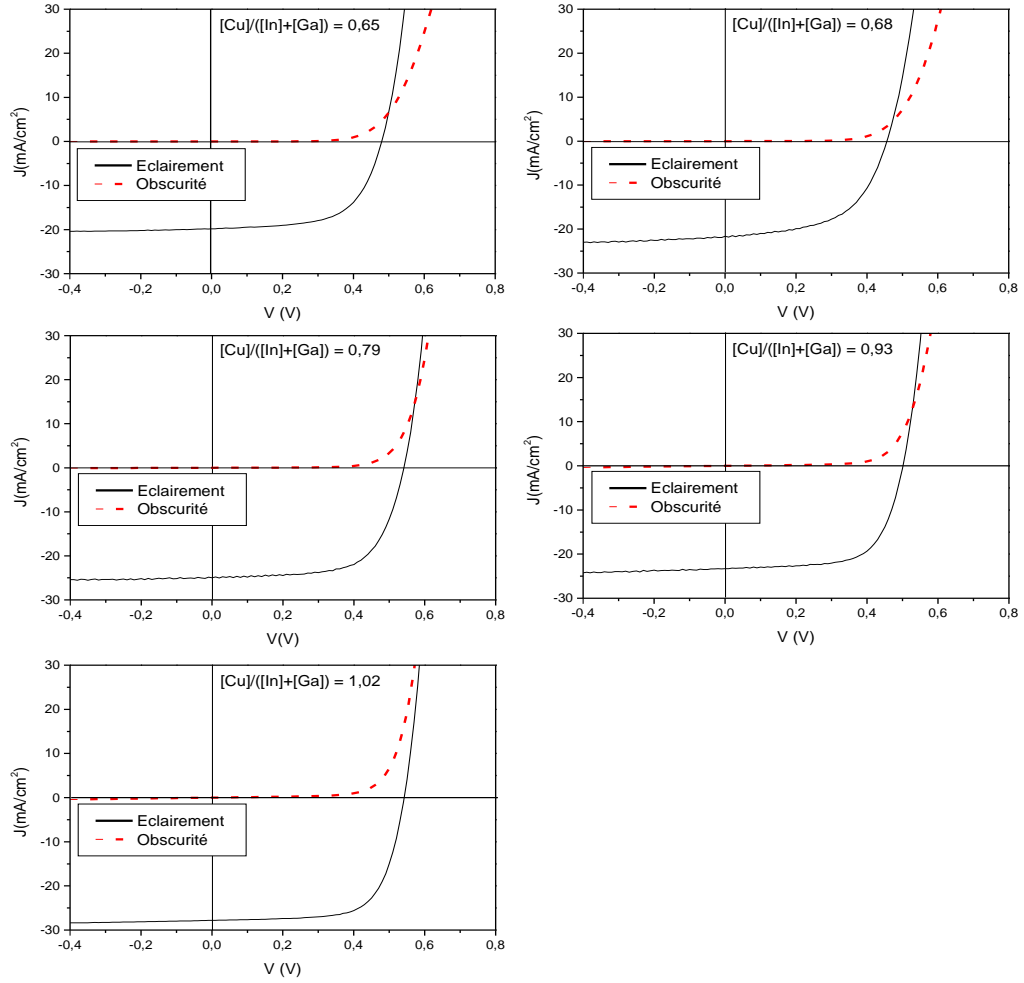


Figure 6.1.: Caractéristiques $J(V)$ sous éclairement et à l'obscurité en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étapes.

La superposition des courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairement est représentée sur la Figure 6.4. Il peut être observé que la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) augmente avec la teneur en cuivre. Cet effet n'est pas valable pour la cellule contenant l'absorbeur déposé avec une teneur $y = 0,93$. Pour cette cellule, la valeur du J_{sc} est plus faible que celle de la cellule fabriquée avec l'absorbeur contenant une teneur $y = 0,79$. D'autre part, l'évolution des valeurs de la tension de circuit-ouvert (V_{oc}) n'est pas directement liée à la teneur en cuivre.

Le Tableau 6.1 présente les résultats des différents paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairement et à l'obscurité. Dans ce tableau, les paramètres sont présentés en fonction de la teneur en cuivre et de la teneur en gallium. Ceci permet de mettre en évidence que le V_{oc} est contrôlé par le taux de gallium. Les paramètres liés directement à la teneur en cuivre, outre le J_{sc} , sont

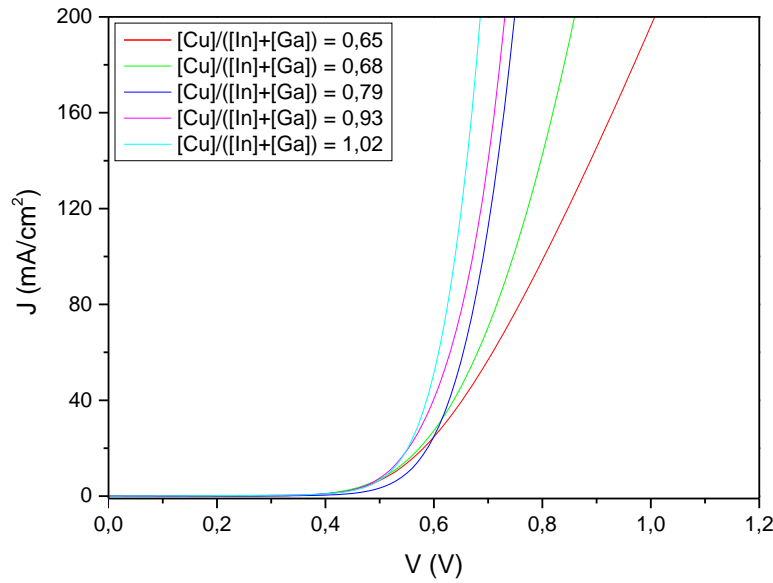


Figure 6.2.: Superposition des caractéristiques $J(V)$ dans l'obscurité en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étape.

donc le facteur de forme (FF) et les résistances séries et parallèles. L'évolution de ces paramètres conduit à des valeurs de rendement (η) comprises entre 5,47 % et 10,42 %.

Table 6.1.: Paramètres optoélectroniques en fonction de la composition des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étape.

$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF (%)	R_s (Ω /cm ²)	R_p (Ω /cm ²)
$0,65 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	0,490	19,81	5,86	62,24	1,90	$3,14 \cdot 10^4$
$0,68 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	0,450	21,74	5,47	62,66	0,97	$1,74 \cdot 10^4$
$0,79 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	0,541	24,99	8,82	66,75	0,40	6790
$0,93 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,00$	0,501	23,62	7,76	67,18	0,29	1479
$1,01 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,00$	0,549	27,97	10,42	70,28	0,24	1040

Les rendements quantiques externes (RQE) associés aux meilleures cellules, sont représentés dans la Figure 6.5. Il peut être observé que le RQE de toutes les courbes croît lorsque la longueur d'onde est inférieure à 1100 nm. En dessous de 550 nm, celui-ci commence à décroître et devient nul en dessous de 350 nm. Cette figure permet également de constater que la collecte des électrons est plus importante lorsque l'absorbeur utilisé pour former la cellule est légèrement riche en cuivre. En effet, la courbe de réponse spectral de la cellule formée avec l'absorbeur le plus pauvre en cuivre plafonne à environ 0,8, tandis que celle fabriquée avec l'absorbeur le plus riche en cuivre atteint 0,89.

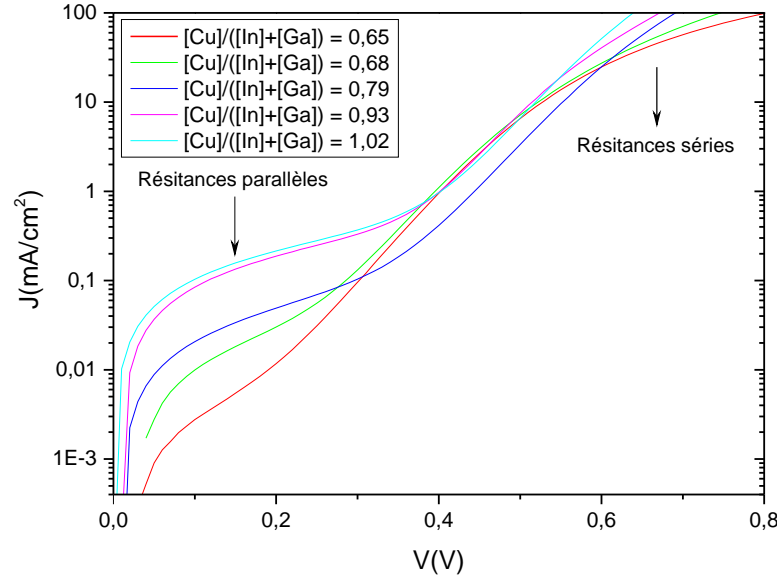


Figure 6.3.: Superposition en échelle logarithmique des caractéristiques $J(V)$ dans l'obscurité en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étape.

De plus, l'augmentation du taux de cuivre entraîne celle de la collecte aux courtes ($\lambda \leq 550$) et aux grandes longueurs d'onde ($\lambda \geq 550$). Aux courtes longueurs d'onde, la croissance de CdS semble être différente. Plus la teneur en cuivre est importante, plus la couche de CdS serait fine. Ceci pourrait indiquer une minimisation des sites de nucléation du CdS en fonction de la composition à la surface de l'absorbeur. Aux grandes longueurs d'onde, la diminution de la collecte peut être attribué au changement de résistivité et donc à la possible augmentation des défauts de recombinaison. Il est à remarquer qu'aux courtes longueurs d'onde, la collecte est moins importante pour la cellule réalisée avec un absorbeur avec $y = 0,79$, que pour celle avec un $y = 0,93$. D'où la différence entre les valeurs de J_{sc} présentées sur le Figure 6.1.

A partir de la mesure du rendement quantique et du spectre solaire AM1.5, il est possible de calculer la densité de courant de saturation des cellules pour ainsi obtenir une valeur calibrée. Le RQE et le J_{sc} sont reliés par l'équation suivante :

$$J_{sc, QE} = \int_{0,4\mu m}^{\lambda_g} J_{sc}(\lambda) d\lambda = q \int_{0,4\mu m}^{\lambda_g} QE(\lambda) N_{sol}(\lambda) d\lambda \quad (6.1)$$

où N_{sol} est le nombre de photons par unité de surface à une longueur d'onde donnée, correspondant au spectre solaire ($\lambda \cdot \text{cm}^2$) et λ_g est la longueur d'onde correspondant à la bande interdite de l'absorbeur E_g .

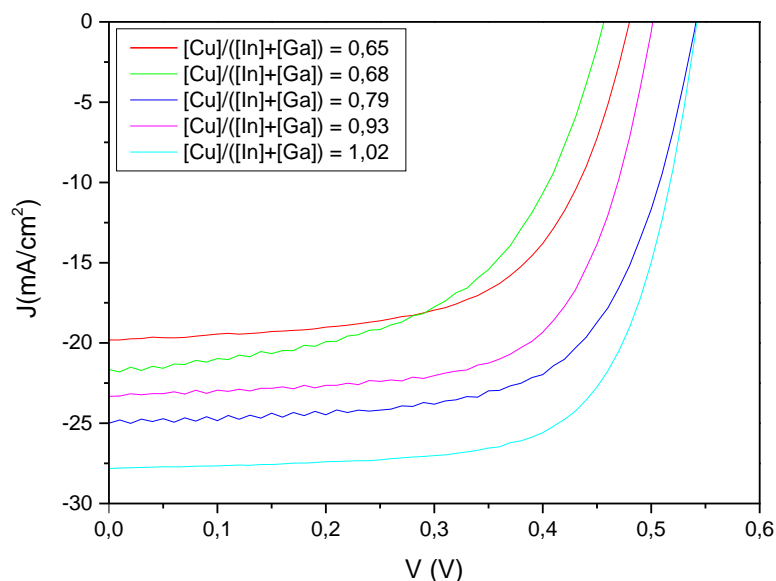


Figure 6.4.: Superposition des caractéristiques $J(V)$ sous éclairage en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étape.

Le Tableau 6.2 présente les valeurs calibrées de la densité de courant ($J_{sc,cal}$), ainsi que celles calculées à partir du simulateur solaire (J_{sc}). Il est important de préciser que dans cette étude, toutes les mesures de réponse spectrale ont été effectuées sans polarisation externe de la cellule. Le courant calculé à partir du rendement quantique correspond donc au photocourant à 0 V. Il peut être ainsi observé que la différence entre les densités de courant est d'environ 2 mA/cm². De ce cas, les valeurs du $J_{sc,cal}$ sont uniquement employées pour suivre leur évolution en fonction de la teneur en cuivre. En effet, ces nouvelles valeurs peuvent être utilisées pour corriger le V_{oc} , le FF et par conséquent, le rendement. Cependant, les formules généralement utilisées pour cela ne tiennent pas compte des résistances séries et de court-circuit.

Table 6.2.: Comparaison entre les valeurs de densité de courant calibrées ($J_{sc,cal}$) et celles-ci calculées à partir du simulateur solaire (J_{sc}). Les valeurs de la densité de courant sont présentées en fonction de la composition des absorbeurs de CIGS déposées en une étape.

$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	$[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))$	J_{sc} (mA/cm ²)	$J_{sc,cal}$ (mA/cm ²)
$0,65 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,02$	19,81	21,29
$0,68 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,02$	21,74	24,10
$0,79 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,01$	24,99	26,61
$0,93 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,00$	$1,19 \pm 0,01$	23,62	26,91
$1,01 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,00$	$1,26 \pm 0,01$	27,97	29,79

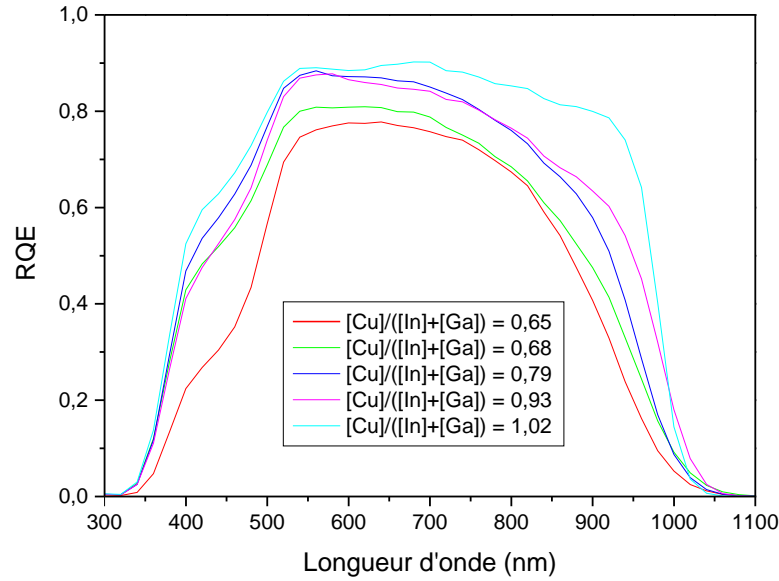


Figure 6.5.: Rendements quantiques externes en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étape.

Par ailleurs, la bande interdite des absorbeurs a été aussi mesurée à partir des différentes courbes de réponse spectrale. La Figure 6.6 présente l'évolution du RQE^2 en fonction de l'énergie. A partir de l'exploitation linéaire de celle-ci, la valeur du gap des absorbeurs peut être obtenue. Le Tableau 6.2 présente les valeurs obtenues en fonction de la composition. Ainsi, la valeur de la bande interdite des cellules diminue lorsque la teneur en cuivre augmente. Il est à noter que la valeur de 1,22 eV obtenue pour la cellule contenant l'absorbeur le plus riche en cuivre, est légèrement plus élevée que celle de la cellule contenant un taux $y = 0,93$. Ceci est dû à la teneur en gallium (x).

Comme il a été établi dans la section 1.2, le gap et la teneur en gallium sont reliés par l'Équation 1.6. Les valeurs du gap obtenues à partir de la réponse spectrale et celles obtenues à partir de cette équation peuvent ainsi être comparées. Dans le Tableau 6.3 sont donc aussi présentés ces valeurs. Le gap obtenu à partir de l'Équation 1.6 est noté E_g et celui obtenu à partir de la réponse spectrale est noté $E_{g,QE}$. Ces valeurs de bande interdite correspondent bien aux valeurs retrouvées dans la littérature pour des cellules contenant des absorbeurs avec une teneur en gallium comprise entre 0,35 et 0,45.

Analyse et discussion

Les analyses précédentes mettent en évidence l'effet de la composition des absorbeurs de CIGS déposés en une étape sur les propriétés optoélectroniques des cellules formées à partir de ceux-ci. Les résultats de ces analyses ont démontré que le fait

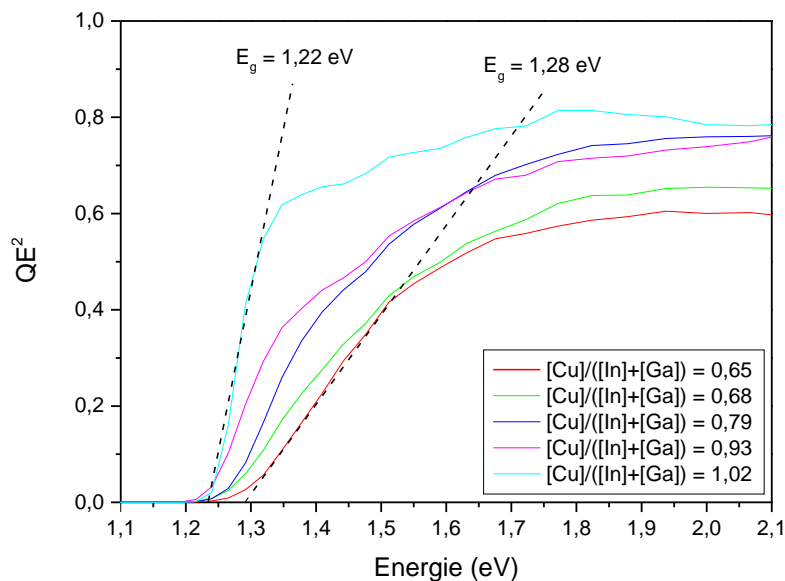


Figure 6.6.: Évolution du RQE² en fonction de l'énergie et de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en une étape.

Table 6.3.: Comparaison entre les valeurs de bande interdite obtenues à partir de l'exploitation linéaire de la réponse spectral ($E_{g,QE}$) et celles obtenues à partir de l'Équation 1.6 (E_g). Les valeurs de bande interdite sont présentées en fonction de la composition des absorbeurs de CIGS déposés en une étape.

$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	$[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))$	E_g (eV)	$E_{g,QE}$ (eV)
$0,65 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,02$	1,25	1,28
$0,68 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,02$	1,23	1,24
$0,79 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,01$	1,25	1,24
$0,93 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,00$	$1,19 \pm 0,01$	1,24	1,21
$1,01 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,00$	$1,26 \pm 0,01$	1,27	1,22

d'augmenter la teneur en cuivre entraîne une modification des résistances parasites. Il a ainsi pu être constaté que la valeur de R_s augmentait lorsque le taux de cuivre diminuait et qu'à l'inverse, les résistances R_p étaient trop faibles lorsque la teneur en cuivre augmentait. L'augmentation de la valeur de R_s a été attribuée aux lacunes de cuivre de la phase OVC formée, ainsi qu'aux discontinuités d'énergie établies entre les bandes de valence de l'absorbeur et de la couche tampon de CdS [144, 145, 146, 143, 80]. En effet, l'existence de ce composé à défauts ordonnés entraîne une inversion du type p à la surface du CIGS qui contribue à l'enterrement de la jonction et donc à l'élargissement de la zone de charge espace et au renforcement de la courbure de bandes. Kwon et al. [25] et Park et al. [147] ont largement étudié l'effet de l'épaisseur cette couche déficitaire en cuivre sur les propriétés finales des cellules. Ceux-ci ont constaté qu'il était nécessaire de former cette couche en surface,

pour ainsi créer un léger décalage entre les bandes et pouvoir limiter les recombinaisons à l'interface. Cependant, ces auteurs, ainsi que Tuttle et *al.* [148] ont constaté que celle-ci doit rester mince pour ne pas engendrer une augmentation des résistances séries et affecter les performances finales des cellules. D'autre part, la diminution de la valeur de R_p peut être attribuée à la présence de défauts très localisés qui sont générés par la haute conductivité des phases riches en cuivre. Virtuani et *al.* [94] ont démontré que la diminution de la valeur de ces résistances parallèles et donc l'augmentation de la teneur en cuivre, étaient directement liées à la diminution de la résistivité (ρ) de l'absorbeur. Ceux-ci ont stipulé que la résistance parallèle d'une cellule donnée et la résistivité de l'absorbeur qui forme cette cellule étaient reliées par : $R_p/\rho = 10^3$ cm.

De ce fait, la modification des résistances parasites et donc de la résistivité des absorbeurs, lors des changements de composition, génèrent des modifications importantes sur les performances finales de cellules. Notamment les mesures $J(V)$ sous éclairage et la calibration à partir de la réponse spectrale ont démontré que la densité de courant de court-circuit augmentait avec la teneur en cuivre. Ces résultats peuvent être comparés à ceux retrouvés dans [147], où les valeurs de J_{sc} des cellules à base de CIS fabriqués par co-évaporation en une étape, varient entre ~ 15 et 36 mA/cm² en fonction de la teneur en cuivre. Par ailleurs, l'augmentation de la collecte aux courtes et aux grandes longueurs d'onde observée dans la Figure 6.5, ainsi que les valeurs de bande interdite obtenues par l'exploitation linéaire du RQE² en fonction de l'énergie (Figure 6.6), peuvent être comparées à celles retrouvées par Caballero et *al.* [124]. Ceux-ci ont déposé des absorbeurs de CIGS par co-évaporation avec une séquence en trois étapes et ont obtenu des pertes similaires et des valeurs de bande interdite comprises entre 1,18 et 1,32 eV, pour des taux de cuivre variant respectivement entre 0,60 et 0,94. Par ailleurs, à partir de la réponse spectrale ces auteurs ont aussi établi que la valeur du J_{sc} augmentait avec la teneur en cuivre. Ils ont également relié l'augmentation du J_{sc} et des performances en général à la recristallisation des absorbeurs via la formation des phases Cu-Se riches en cuivre, qui a lieu lors de la séquence de dépôt en trois étapes.

Dans le cas de cette étude, cette recristallisation due à la formation de phases riches en cuivre ne peut pas avoir lieu pour les absorbeurs avec une teneur $y \leq 1$, car les dépôts des absorbeurs de CIGS s'effectue en une étape. Cependant, grâce aux caractérisations présentées dans la section 5.2, il peut être établi que la cristallinité des absorbeurs augmente avec cette teneur. Il peut ainsi être suggéré que le J_{sc} augmente lorsque les facteurs FWHM calculés à partir des analyses par DRX et par spectroscopie Raman diminuent. De la même façon, il peut être constaté que les meilleures performances photovoltaïques sont obtenues quand l'intensité relative du plan (112) est plus importante. D'autre part, en considérant l'évolution de la phase OVC observée par spectroscopie Raman (Figure 5.11 et Figure 5.12), il peut être vu que les valeurs de résistances séries mesurées sont directement liées au rapport $I(OVC)/I(A_1-CIGS)$. Ceci confirme la diminution ou suppression de la couche déficitaire en cuivre à la surface de l'absorbeur, ce qui permet donc dans ce cas de

réduire cette résistance et d'augmenter les performances des cellules.

Conclusion sur l'influence de la teneur en cuivre des absorbeurs déposés en une étape sur les propriétés optoélectroniques

Il peut être conclu que les meilleures performances photovoltaïques des cellules contenant des absorbeurs de CIGS déposés en une étape, sont obtenues lorsque la teneur en cuivre est proche de la sur-stœchiométrie. Dans ce cas, un absorbeur de CIGS avec une teneur $y = 1,02$ a permis de fabriquer des cellules avec un rendement de conversion de 10,42 % ($J_{sc} = 27,97 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,549 \text{ V}$ et $FF = 70,28 \%$). Ces résultats sont très significatifs au regard de ceux présentés dans la littérature. Comme il a été détaillé dans la section 2.1, les meilleures performances obtenues à partir d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation en une étape, étaient obtenus par Acciarri *et al.* [54] où un rendement de 10,1 % sur une surface de $0,5 \text{ cm}^2$ fut atteint. Cependant, il est important de rappeler que Zhang *et al.* [55], ont obtenu un rendement de 11,3 % sur une surface de $0,04 \text{ cm}^2$ en utilisant cet procédé hybride pour déposer des absorbeurs de CIGS sur un substrat flexible.

6.4. Cellules solaires à base de absorbeurs de Cu(In,Ga)Se_2 déposés en trois étapes

6.4.1. Influence de la teneur en cuivre sur les propriétés optoélectroniques

Dans cette deuxième partie de l'étude de la fabrication des cellules solaires, les différentes caractéristiques optoélectroniques qui peuvent être obtenues à partir des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes sont étudiées. L'objectif de cette étude est de comparer ces propriétés électriques avec la composition globale des absorbeurs composants les cellules. Les cellules solaires ici étudiées sont basées sur les absorbeurs utilisés et analysés dans la sous-section 5.3.3.

La Figure 6.7 représente les résultats des caractéristiques $J(V)$ sous éclairement et à l'obscurité des meilleures cellules obtenues en fonction de la teneur cuivre. Il peut être observé qu'à la différence des cellules étudiées précédemment, les courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairement ne se croisent pas avec celles des courbes enregistrées à l'obscurité.

Les Figure 6.8 et Figure 6.9 présentent respectivement la superposition en échelle logarithmique des courbes enregistrées à l'obscurité et la superposition en échelle normale des courbes enregistrées sous éclairement. Sur la Figure 6.8 il peut être observé que l'évolution des résistances séries est différente de celle observée lors des dépôts en une étape. Dans ce cas, les résistances R_s augmentent avec la teneur en

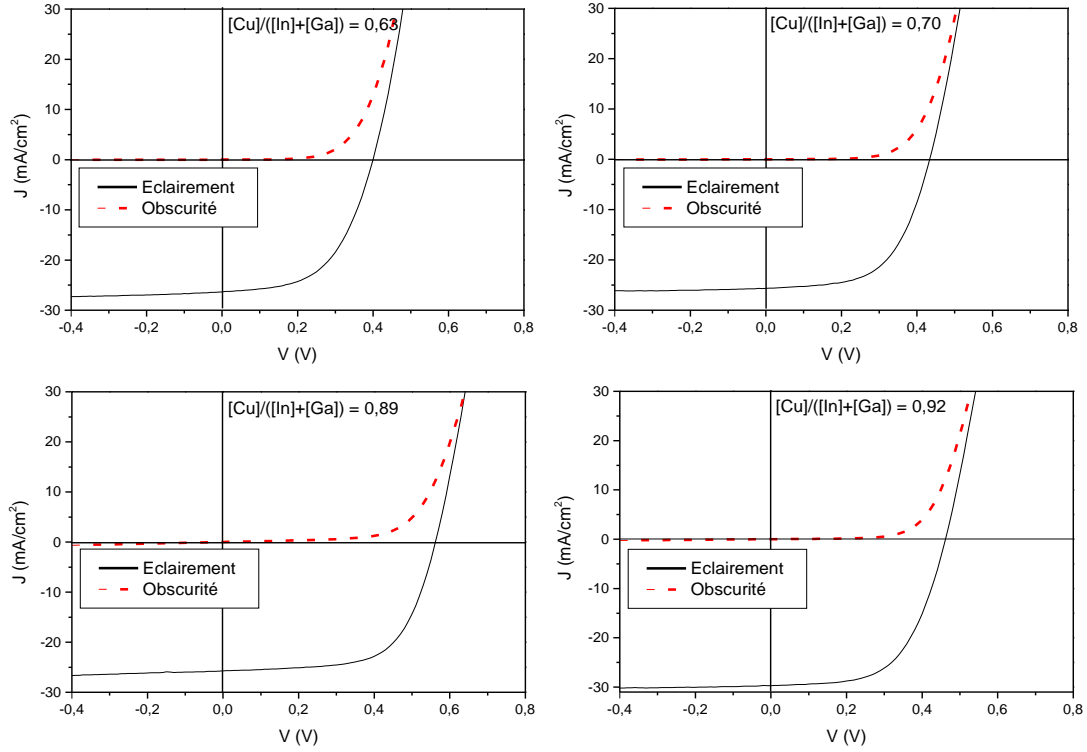


Figure 6.7.: Caractéristiques $J(V)$ sous éclairement et à l'obscurité en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en trois étapes.

cuiivre. D'autre part, la superposition des courbes sous éclairement met en évidence que la densité de courant de court-circuit n'augmente pas en fonction de la teneur en cuivre. A partir de cette superposition, il peut être constaté que les valeurs de la tension de circuit-ouvert sont très différentes. De la même façon que dans le cas précédent, le V_{oc} est fortement influencé par la différence entre le taux de cuivre et les changements involontaires du taux de gallium. L'influence de la teneur en gallium lors d'un procédé en trois étapes par co-évaporation, ainsi que l'effet de cette teneur sur les propriétés optoélectroniques ont été largement étudiés. Notamment, l'effet bénéfique de l'augmentation du taux de gallium à la surface et en face arrière de l'absorbeur a été déjà démontré par plusieurs autres. Ceci aide à réduire les recombinaisons dans la zone de charge d'espace et aux interfaces. De plus, il semblerait qu'une valeur de bande interdite relativement faible fixée dans le point plus bas du gradient, augmente l'absorption de la lumière et donc le J_{sc} .

Le Tableau 6.4 présente les résultats des différents paramètres photovoltaïques extraits des courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairement et à l'obscurité. Dans ce tableau, les paramètres sont présentés en fonction de la teneur en cuivre et de la teneur en gallium, pour ainsi étudier l'influence de la composition globale sur les différents paramètres. De cette façon, il peut être observé que le seul paramètre lié

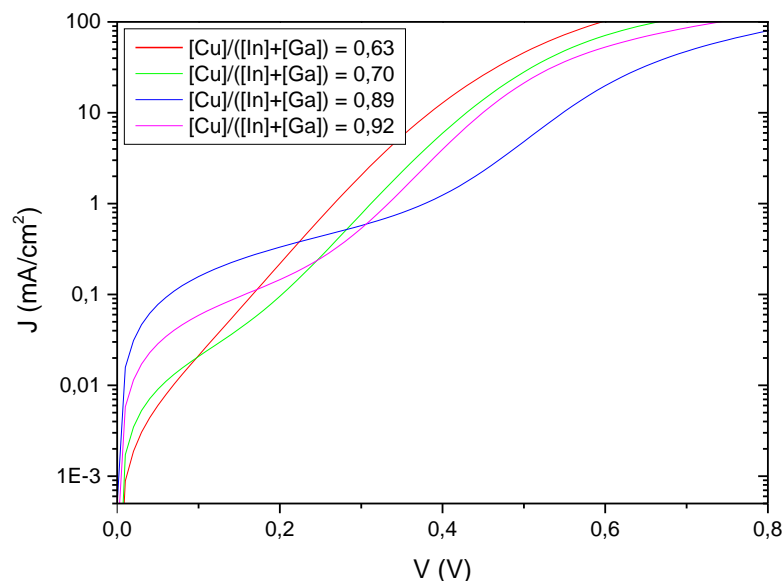


Figure 6.8.: Superposition en échelle logarithmique des caractéristiques $J(V)$ dans l'obscurité en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en trois étapes.

directement à la teneur en cuivre est la résistance R_s . Celle-ci augmente avec cette teneur. De leur côté, le V_{oc} , le FF , les R_p et le rendement augmentent avec le taux de gallium. L'évolution de ces paramètres conduisent à des valeurs de rendement comprises entre 5,69 % et 9,28 %.

Table 6.4.: Paramètres optoélectroniques en fonction de la composition des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en trois étapes.

$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	η (%)	FF (%)	R_s (Ω /cm ²)	R_p (Ω /cm ²)
$0,63 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,02$	0,399	26,33	5,69	53,99	1,13	$3,44 \cdot 10^8$
$0,70 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,01$	0,433	24,65	6,43	57,81	1,97	$9,4 \cdot 10^3$
$0,89 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,01$	0,567	25,35	9,28	64,49	2,43	629,2
$0,92 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,01$	0,461	29,70	7,98	58,18	2,46	1929

Pour mieux étudier l'évolution du J_{sc} , il convient d'analyser les rendements quantiques externes. La Figure 6.10 présente les RQE associés aux meilleures cellules contenant des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes. Sur celle-ci, il peut être observé que l'allure des courbes ressemble à celles obtenues lors de l'étude des absorbeurs déposés en une étape. Dans ce cas, le RQE des courbes croît lorsque la longueur d'onde est inférieure à 1200 nm. Ceci est différent pour la réponse spectrale de la cellule contenant l'absorbeur déposé avec un taux $y = 0,89$ et un taux $x = 0,39$. Pour cette cellule, le RQE croît quand la longueur d'onde est inférieure à 1100 nm. Pour toutes les courbes, le RQE commence à décroître en dessous de 550 nm et devient nul en dessous de 350 nm. Cette figure met en évidence que le sommet

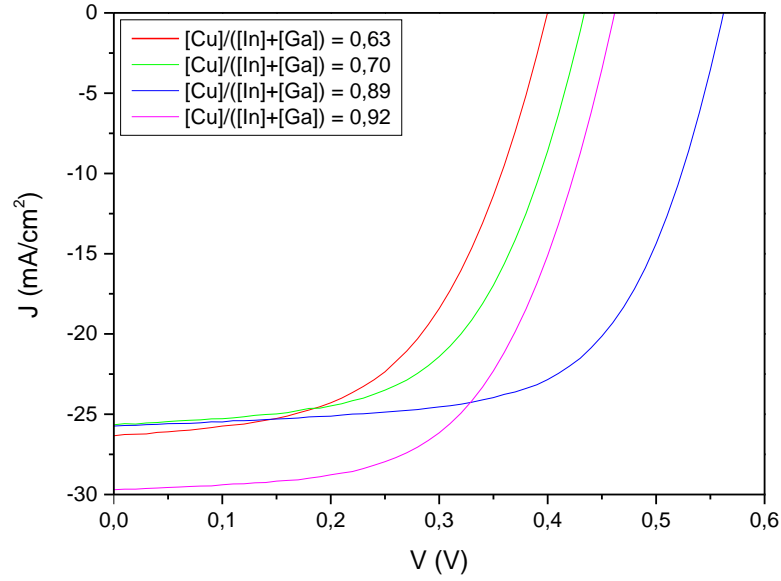


Figure 6.9.: Superposition des caractéristiques $J(V)$ sous éclairage en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en trois étapes.

des courbes dépend de la teneur en cuivre. Ainsi, il peut être constaté que réponse spectrale de la cellule la plus pauvre en cuivre plafonne à environ 0,83, tandis que celle fabriquée avec l'absorbeur plus riche en cuivre plafonne à 0,91.

Le Tableau 6.5 présente les valeurs calibrées de la densité de courant ($J_{sc,cal}$), ainsi que celles calculées à partir du simulateur solaire (J_{sc}). Il peut être ainsi observé que les densités de courant de court-circuit calculées à partir des courbes de réponse spectral sont environ 2 mA/cm² supérieures par rapport à celles calculées à partir du simulateur. Cependant, dans tous les cas la tendance est la même. Ceci indique que pour les cellules fabriquées à partir d'un procédé en trois étapes, le J_{sc} dépend fortement de la composition globale. C'est-à-dire, de la teneur en cuivre et de la teneur en gallium.

Table 6.5.: Comparaison entre les valeurs de densité de courant calibrées ($J_{sc,cal}$) et celles-ci calculées à partir du simulateur solaire (J_{sc}). Les valeurs de la densité de courant sont présentées en fonction de la composition des absorbeurs de CIGS déposées en trois étapes.

$[Cu]/([In]+[Ga])$	$[Ga]/([In]+[Ga])$	$[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))$	J_{sc} (mA/cm ²)	$J_{sc,cal}$ (mA/cm ²)
$0,63 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,04$	26,33	29,11
$0,70 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,02$	24,65	27,52
$0,89 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,04$	25,35	26,41
$0,92 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,01$	$1,19 \pm 0,02$	29,70	31,75

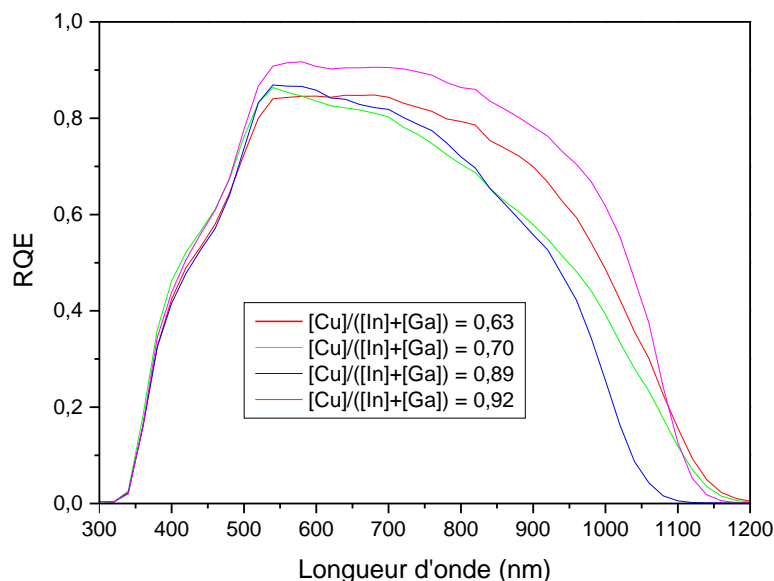


Figure 6.10.: Rendements quantique externes en fonction de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en trois étapes.

La Figure 6.11 montre l'évolution du RQE^2 en fonction de l'énergie. Les valeurs de bande interdite obtenues à partir de l'exploitation linéaire de cette figure, ainsi que les valeurs obtenues à partir de l'Équation 1.6. sont présentées dans le Tableau 6.6. Le Tableau 6.2 présente les valeurs obtenues en fonction de la composition. La valeur de la bande interdite des cellules diminue lorsque la teneur en cuivre augmente. Il est à noter que la valeur de 1,22 eV obtenue pour la cellule contenant l'absorbeur le plus riche en cuivre, est légèrement plus élevée que celle de la cellule contenant un taux $y = 0,93$. Ceci est du à la teneur en gallium (x).

Comme il a été établi dans la section 1.2, le gap et la teneur en gallium sont reliés par l'Équation 1.6. Les valeurs du gap obtenues à partir de la réponse spectrale et celles obtenues à partir de cette équation peuvent ainsi être comparées (Tableau 6.6). Le gap obtenu à partir de l'Équation 1.6 est dénoté E_g et celui obtenu à partir de la réponse spectral est dénoté $E_{g,QE}$. Ces valeurs de bande interdite correspondent bien aux valeurs retrouvées dans la littérature pour des cellules avec une teneur en gallium comprise entre 0,35 et 0,45.

Analyse et discussion

Les analyses réalisées dans cette section ont permis de prouver que les propriétés optoélectroniques des cellules solaires réalisés à partir des dépôts de CIGS en trois étapes évoluaient différemment de celles retrouvées lors d'un dépôt en une étape. La Figure 6.7 ne révèle aucun croisement entre les courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairement et celles enregistrées à l'obscurité. Ceci indique qu'il n'existe pas de forte

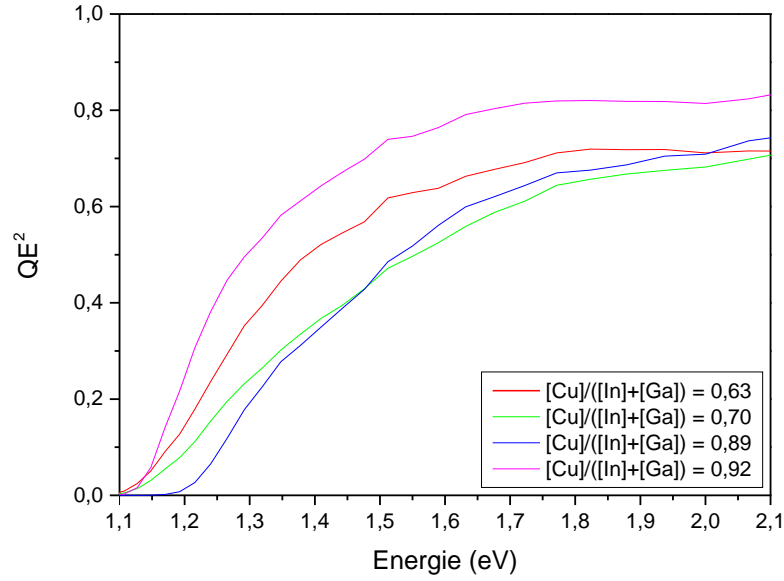


Figure 6.11.: Évolution du RQE² en fonction de l'énergie et de la teneur en cuivre des meilleures cellules obtenues lors du dépôt de CIGS en trois étapes.

Table 6.6.: Comparaison entre les valeurs de bande interdite obtenues à partir de l'exploitation linéaire de la réponse spectral ($E_{g,QE}$) et celles obtenues à partir de l'Équation 1.6 (E_g). Les valeurs de bande interdite sont présentées en fonction de la composition des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes.

[Cu]/([In]+[Ga])	[Ga]/([In]+[Ga])	[2Se]/([Cu]+3([In]+[Ga]))	E_g (eV)	$E_{g,QE}$ (eV)
0,63 ± 0,04	0,29 ± 0,02	1,05 ± 0,04	1,18	1,11
0,70 ± 0,03	0,32 ± 0,01	1,10 ± 0,02	1,20	1,12
0,89 ± 0,02	0,39 ± 0,01	1,22 ± 0,04	1,24	1,18
0,92 ± 0,03	0,34 ± 0,01	1,19 ± 0,02	1,21	1,11

barrière formée à l'interface entre de l'absorbeur de CIGS et la couche tampon de CdS. Ce phénomène peut être attribué à la différence de valeurs entre les teneurs en gallium. En effet, dans le Tableau 6.4, il peut être observé que la moyenne de cette teneur diminue par rapport aux teneurs obtenues lors du dépôt en une étape (Tableau 6.1). D'autre part, cette teneur en gallium affecte davantage la bande de conduction [149], que la teneur en cuivre qui impacte principalement la bande de valence [150, 96]. De ce fait, il peut être établi que la différence entre les bandes à l'interface CdS/CIGS devient nulle, pour des valeurs de x proches à 0,39. Par ailleurs, en prenant en compte que toutes les couches formées par cette nouvelle séquence de dépôt ont été recristallisées avec des phases riches en cuivre lors de la deuxième étape, il peut être stipulé que les phases OVC ici formées sont moins importantes. Les valeurs de R_s obtenues ne permettent pas de démontrer cette diminution d'épaisseur, car au contraire de l'évolution observée dans l'étude précédente, la valeur de R_s

augmente avec la teneur y . Les valeurs de R_p évoluent de la même façon à cause de la haute résistivité des phases Cu-Se [94].

Par ailleurs, à partir des courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairage et des valeurs retrouvées dans le Tableau 6.4, il peut être constaté que les propriétés optoélectroniques sont plus influencées par la teneur en gallium x , que par la teneur y . En effet, il peut être observé que les valeurs du J_{sc} varient de façon aléatoire, alors que les valeurs du V_{oc} augmentent entre 0,4 et 0,57 V lorsque x varie entre 0,29 et 0,39. Ce comportement aléatoire génère ainsi des rendements de conversion compris entre 5,7 et 9,3 %. Dans ce cas, la valeur de rendement la plus élevée est obtenue pour l'absorbeur contenant une teneur $y = 0,89$. D'autre part, l'évolution des valeurs du J_{sc} peut être corroboré à partir des courbes de rendement quantique externe. Les valeurs obtenues avec cette technique d'analyse démontrent l'inexistence d'une tendance entre la composition et la densité de courant de court-circuit. Il en est de même pour les valeurs de bande interdite $E_{g,QE}$. Cela met en évidence la forte influence de la composition sur le J_{sc} .

Conclusion sur l'influence de la teneur en cuivre des absorbeurs déposés en trois étapes sur les propriétés optoélectroniques

Il peut être conclu qu'à la différence des dépôts réalisés en une étape, les meilleures performances photovoltaïques ne sont pas obtenues avec l'absorbeur contenant le taux le plus riche en cuivre. Dans ce cas, un absorbeur de CIGS avec une teneur $y = 0,89$ et une teneur $y = 0,39$ a permis de fabriquer des cellules avec un rendement de conversion de 9,28 % ($J_{sc} = 25,35 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,567 \text{ V}$ et $FF = 64,49 \%$). Les valeurs du J_{sc} et du FF de cette cellule sont moins importants que celles de la meilleure cellule obtenue à partir du procédé en une étape. Au regard des rendements obtenus à partir d'un procédé hybride en trois étapes, les valeurs obtenues dans cette étude sont très significatifs. En effet, comme détaillé dans la section 2.1, les meilleures performances sont celles obtenues par Acciarri *et al.* [53], où un rendement de 13,9 % sur une surface de $0,5 \text{ cm}^2$ ($J_{sc} = 35.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.567 \text{ V}$ et $FF = 70.7 \%$, non certifié) a été obtenu.

6.5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la composition des absorbeurs de CIGS déposés à partir d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation sur les propriétés photovoltaïques a été étudiée. Dans la première partie, des comparaisons entre la composition, les propriétés morphologiques et structurales des absorbeurs déposés en une étape et les performances optoélectroniques des cellules ont été effectuées. Ceci a permis de mettre en évidence l'influence de la teneur en cuivre sur les densités de courant de court-circuit et sur les résistances parasites R_s et R_p . Il a été ainsi constaté

que la valeur de R_s augmentait lorsque le taux de cuivre diminuait et qu'à l'inverse, les résistances R_p étaient trop faibles lorsque la teneur en cuivre augmentait. Par ailleurs, il a été démontré que la modification de ces résistances parasites et donc de la résistivité des absorbeurs, lors des changements de composition, généraient des modifications importantes sur les performances finales des cellules. Notamment les mesures $J(V)$ sous éclairage et la calibration à partir de la réponse spectrale ont démontré que la densité de courant de court-circuit augmentait avec la teneur en cuivre. Ainsi, les meilleures performances photovoltaïques des cellules contenant des absorbeurs de CIGS déposés en une étape, ont été obtenues lorsque la teneur en cuivre était proche de la sur-stœchiométrie. Un absorbeur de CIGS avec une teneur $y = 1,02$ a permis de fabriquer des cellules avec un rendement de conversion de 10,42 % ($J_{sc} = 27,97 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,549 \text{ V}$ et $FF = 70,28 \%$).

D'autre part, des comparaisons entre la composition et les performances optoélectroniques des cellules contenant des absorbeurs de CIGS déposés en trois étapes, ont été aussi effectuées. Ceci a permis d'établir que les propriétés optoélectroniques des cellules solaires réalisées à partir de dépôts de CIGS en trois étapes évoluaient différemment de celles retrouvées lors d'un dépôt en une étape. Dans ce cas, il a pu être constaté que la valeur de R_s augmentait avec la teneur y . Pour ce procédé en trois étapes, des cellules avec un rendement de conversion de 9,28 % ($J_{sc} = 25,35 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,567 \text{ V}$ et $FF = 64,49 \%$) ont pu être obtenues.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était de développer et d'optimiser un procédé alternatif hybride de co-pulvérisation/évaporation pour la synthèse du composé Cu(In,Ga)Se_2 . Pour répondre à cet objectif, différentes études ont été réalisées afin d'assurer le contrôle des différents paramètres de dépôt.

Dans un premier temps, la phase plasma a été étudiée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique (SEO) pour pouvoir établir des corrélations entre la composition et la morphologie des couches déposées, avec les espèces présentes dans le plasma. Cette analyse du plasma a été réalisée pendant la pulvérisation de chaque cible et pendant la co-pulvérisation de celles-ci, sans la présence de sélénium. L'influence de la puissance de pulvérisation appliquée à chaque cible et celle de la pression de travail sur le rendement de pulvérisation ont été étudiées. Ceci a permis de mettre en évidence l'augmentation du rendement de pulvérisation et de la vitesse de croissance, avec celle de la puissance de pulvérisation. D'autre part, cette étude a permis d'établir des courbes d'étalonnage et de suivi in-situ de la composition et de l'homogénéité de l'épaisseur des couches minces déposées, à partir des raies d'émission obtenues par SEO et des analyses XRF des dépôts. Ce qui n'avait pas encore été décrit dans la littérature. De la même façon, celle-ci a mis en évidence que la variation d'une raie spécifique n'était pas la conséquence de l'interaction de cette espèce donnée avec les autres espèces du plasma.

Dans un deuxième temps, des analyses en condition réactive, en utilisant la vapeur de sélénium ont été réalisées. Celles-ci ont également été effectuées pour chaque cible et en co-pulvérisation. Ces analyses ont permis de déterminer l'existence de différents modes de pulvérisation directement reliés à la température appliquée à la cellule d'effusion, et donc au flux total de sélénium. Ainsi, les températures d'effusion délimitant ces modes ont pu être établies. La même gamme de valeurs de température a été retenue pour toutes les cibles. Il a pu ainsi être établi que lorsque les cibles métalliques étaient co-pulvérisées sous atmosphère de sélénium, celles-ci s'empoisonnaient pour des températures d'effusion proches de 210 °C. D'autre part, il a été démontré que l'empoisonnement des cibles avait bien un effet direct sur la composition finale des absorbeurs et donc sur la morphologie et les propriétés de ceux-ci.

Ceci a permis d'établir que la SEO est une technique très performante pour le développement de cette étude. La maîtrise du procédé de pulvérisation cathodique conventionnelle a démontré la puissance de cette technique. Cela a aidé à comprendre les différents phénomènes ayant lieu dans de la décharge et a permis de corréler les résultats expérimentaux aux différentes simulations.

Ensuite, différents absorbeurs de CIGS ont été synthétisés à partir du procédé hybride développé. Premièrement, ces absorbeurs ont été déposés en une étape pour analyser l'influence de la composition sur leurs propriétés morphologiques et structurales. Cette étude a démontré qu'à partir du procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation, il était possible de synthétiser des absorbeurs comparables à ceux déposés avec la technique de co-évaporation. Les différentes couches déposées ont permis de montrer l'adaptabilité du procédé pour produire des absorbeurs de composition et structure ajustable. Il a été ainsi prouvé que la composition des couches pouvait être contrôlée finement en modifiant les puissances employées. Par ailleurs, une séquence de dépôt en trois étapes a été mise au point pour fabriquer des absorbeurs de CIGS avec des gradients de composition. Lors de cette étude préliminaire, l'influence de la température de dépôt et celle des puissances de pulvérisation ont été étudiées. Les couches les plus cristallines ont été obtenues avec des températures de dépôt élevées lors des deuxième et troisième étapes. Cette température a été fixée à 590 °C, tandis que celle de la première étape a été fixée à 400 °C.

Des comparaisons entre les absorbeurs déposés en une étape et ceux en trois étapes ont montré que la morphologie finale dépendait de la composition et de la séquence de dépôt utilisée. Dans le cas des dépôts réalisés lors d'une séquence en une étape, les couches avec les domaines de cohérence les plus importants et donc avec la plus grande taille de cristallites, ont été celles déposées avec des compositions proches de la sur-stœchiométrie en cuivre. Dans le cas des absorbeurs déposés en trois étapes, une bonne cristallisation a été plus difficile à atteindre. La diffusion des éléments métalliques, fortement influencés par les puissances de pulvérisation et par la température de dépôt, devra être mieux contrôlée, en approfondissant par exemple l'interface arrière, et l'influence de la migration du sodium.

Enfin, l'influence de la composition, de la structure et de la morphologie des absorbeurs synthétisés sur les propriétés optoélectroniques a été étudiée. Des comparaisons entre les différentes propriétés obtenues en fonction de la séquence de dépôt utilisée ont été aussi réalisées. Les meilleures performances photovoltaïques des cellules à base d'absorbeurs de CIGS déposés en une étape ont été obtenues lorsque la teneur en cuivre était proche de la sur-stœchiométrie. Dans ce cas, une augmentation de la teneur en cuivre diminuait la valeur des résistances séries et augmentait celle de la densité de courant de court-circuit. Ceci a été attribué à la diminution

de l'épaisseur des phases déficitaires en cuivre (OVC), et donc à un changement de résistivité. Un absorbeur de CIGS avec une teneur $y = 1,02$ et une teneur $x = 0,44$ a permis de fabriquer des cellules avec un rendement de conversion maximum de 10,42 % ($J_{sc} = 27,97 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,549 \text{ V}$ et $FF = 70,28 \%$).

D'autre part, l'influence de la composition sur les performances optoélectroniques des cellules contenant des absorbeurs de CIGS déposées en trois étapes a été aussi étudiée. Ceci a permis d'établir que les propriétés optoélectroniques des cellules solaires réalisées à partir de dépôts de CIGS en trois étapes évoluaient différemment de celles retrouvées lors d'un dépôt en une étape. Cet effet peut être attribué au gradient de composition et donc à une évolution différente de la résistivité et de la longueur de bande interdite. Pour ce procédé en trois étapes, des cellules avec un rendement de conversion maximum de 9,28 % ($J_{sc} = 25,35 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,567 \text{ V}$ et $FF = 64,49 \%$) ont pu être obtenues avec un absorbeur contenant une teneur $y = 0,89$ et une teneur $x = 0,39$.

Il peut être ainsi établi qu'une avancée importante a été réalisée dans le développement, la qualification et l'optimisation de ce procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour la synthèse des absorbeurs de CIGS. La mise au point de ce procédé a permis une bonne compréhension des phénomènes d'empoisonnement inhérents à la pulvérisation cathodique réactive et/ou hybride. De la même façon, l'étude des différents mécanismes de cristallisation et diffusion a démontré la versatilité et l'adaptabilité de ce procédé. Il est à noter que ces études ont été réalisées pour établir un procédé de référence. Certains aspects pourront être plus amplement développés, afin de contrôler plus finement la composition et la morphologie des absorbeurs déposés. Notamment la séquence de dépôt en trois étapes, qui se présente comme la meilleure alternative pour réaliser des absorbeurs à haut rendement grâce à des variations de composition en profondeur, nécessite des investigations plus poussées pour contrôler au mieux les phases intermédiaires formées. Un autre point devra être étudié afin d'améliorer les rendements de cellules : les interfaces. En effet, lors de l'allumage et l'extinction du plasma, des réactions ont lieu en surface du Mo, des précurseurs d' $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$, et du CIGS, entraînant des défauts délétères aux performances du dispositif photovoltaïque final.

A. Conditions expérimentales pour l'analyse structurale

A.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive de haute résolution, basée sur la diffusion inélastique des photons. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence V_o éclaire un matériau, la plupart de la lumière est diffusée à la fréquence V_o (diffusion élastique), alors qu'une très petite fraction est diffusée à la fréquence $V_o \pm \Delta_v$ (diffusion inélastique). La diffusion élastique est la diffusion Rayleigh, alors que l'inélastique est la diffusion Raman.

Dans un réseau cristallin ou dans une molécule, les atomes et les ions sont constamment soumis à des mouvements de rotation et/ou vibration, les fréquences de ces oscillations sont bien définies et dépendent de la masse des particules impliquées. Le modèle présenté en Figure A.1 décrit la diffusion via une onde perturbatrice et un état virtuel.

Lorsque un photon d'énergie $h\nu_o$ bien supérieure à la différence d'énergie entre deux états vibrationnelles ou rotationnelles interagit avec une molécule, cette dernière atteint un niveau vibrationnel (ou rotationnel). En se désexcitant à un niveau autorisé un photon est émis. L'énergie de ce photon est conditionnée par deux processus :

1. Le photon diffusé possède une énergie $h\nu_o$. La molécule n'a pas changé d'état ; elle acquiert le même niveau d'énergie qu'avant l'interaction avec le photon incident.
 2. Le photon diffusé possède une énergie $h(\nu_o \pm \Delta_v)$.
- Le photon diffusé à une énergie inférieure $h(\nu_o - \Delta_v)$ au photon incident. La molécule en se désexcitant a atteint un niveau d'énergie supérieure à son état initial. Il se présente une diffusion Raman Stokes.
 - Le photon diffusé supérieure $h(\nu_o + \Delta_v)$ au photon incident. La molécule a alors atteint un état inférieur à son état initial. il se présente une diffusion Raman anti-Stokes.

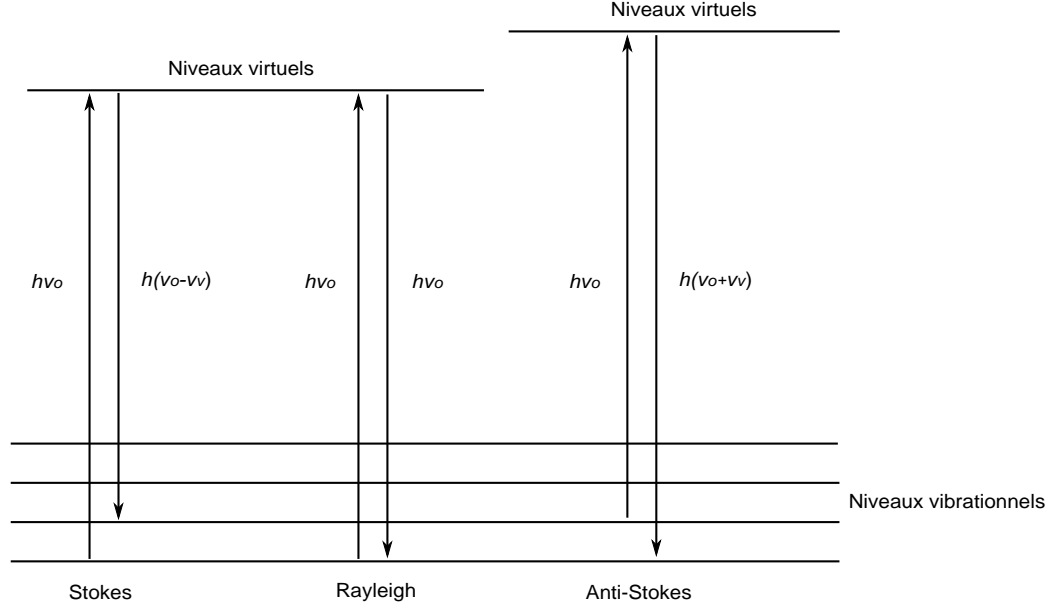


Figure A.1.: Modèle idéal de la diffusion Rayleigh et Raman, d'après [151].

Chaque matériau a un ensemble de valeurs Δ_v caractéristiques de la structure polyatomique et de la nature des liaisons chimiques qui le forment. La représentation des intensités de la lumière réfléchie en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman. Ce spectre est formé par une bande principale ou Rayleigh et deux bandes secondaires correspondant à la bande Raman Stokes et à la bande Raman anti-Stokes. Cependant, la diffusion Raman Stokes est environ 100 fois plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes, donc par simplicité l'analyse par spectroscopie Raman se réduit à l'étude de la bande Raman Stokes.

Dans le cas particulière de la structure chalcopyrite, il existent 24 modes de vibration. Ainsi, les modes de vibration du composé CIGS peuvent être exprimés comme une somme de 3 modes acoustiques (les atomes vibrent en phase) et de 21 modes optiques (les atomes vibrent en opposition de phase). Ces modes sont classés d'après la symétrie des déplacements atomiques, ce qui est exprimé dans la notion de la théorie des groupes par [152] :

$$\Gamma_o = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E \quad (\text{A.1})$$

où les modes acoustiques sont :

$$\Gamma_{ac} = B_2 + E \quad (\text{A.2})$$

et les modes optiques sont :

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \quad (\text{A.3})$$

Cependant, dans des conditions optimales d'expérimentation, il y a seulement 13 modes actifs qui peuvent être mesurés par spectroscopie Raman, car le mode A_2 est un mode optiquement inactif. Donc, le mode final mesurable est :

$$\Gamma_{Raman} = A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \quad (\text{A.4})$$

où les modes B et E sont des modes Raman polaires actifs et les modes A_1 et B_1 sont les modes Raman non polaires actifs [153, 154].

Pour les analyses de spectroscopie Raman effectuées dans cette étude, un spectromètre Horiba Jobin-Yvon HR800 a été employé, avec une excitation laser de longueur d'onde égale à 532 nm (laser YAG/Nd doublé), un filtre D1, et un temps d'intégration de 120 secondes. Le spectre obtenu résulte de la moyenne de deux acquisitions. Il est à noter que cette mesure se limite à la surface de l'échantillon, la profondeur de pénétration du laser dans une couche de CIGS est d'environ 300 nm.

A.2. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) repose sur la diffusion cohérente d'un rayonnement X par un réseau cristallin. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times \sin(\theta) = n \times \lambda \quad (\text{A.5})$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire¹, θ est l'angle entre la direction incidente des rayons X et la famille de plan (hkl) , n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur des rayons X incidents.

La diffraction de rayons X donne donc information sur les différentes phases cristallines présentes dans le matériau synthétisé, les orientations préférentielles des cristaux, la taille des cristallites, ainsi que de la présence éventuelle de micro-contraintes.

Pour les différentes analyses de diffraction de rayons X réalisées dans cette étude, un diffractomètre Empyrean de la société PanAnalytical a été employé, en utilisant une anode de cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha_1} = 0,15406$ nm) et un détecteur Pixel.

1. Distance entre deux plans cristallins (hkl)

B. Diagrammes de phases

B.1. Binaire cuivre-sélénium

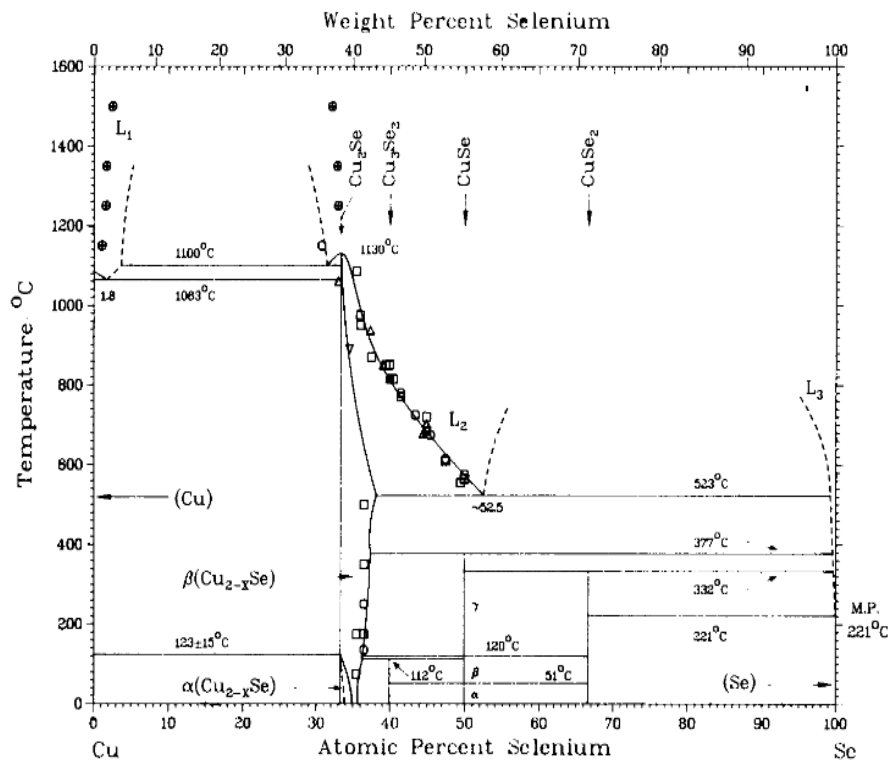


Figure B.1.: Diagramme de phase du système Cu-Se d'après [155].

B.2. Binaire indium-sélénium

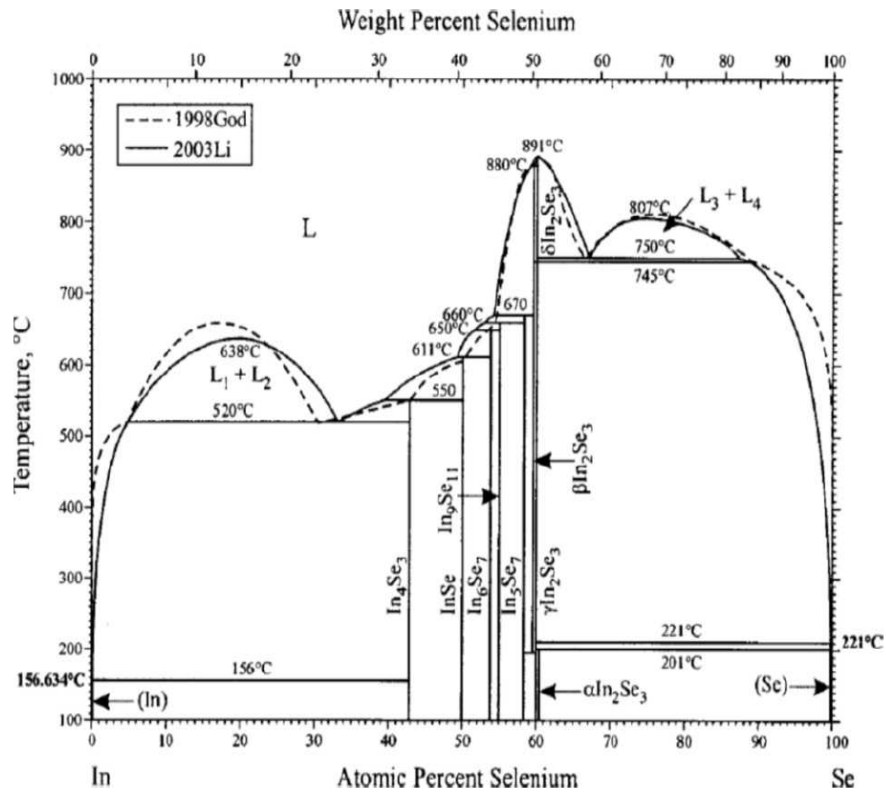


Figure B.2.: Diagramme de phase du système In-Se d'après [156].

B.3. Binaire gallium-sélénium

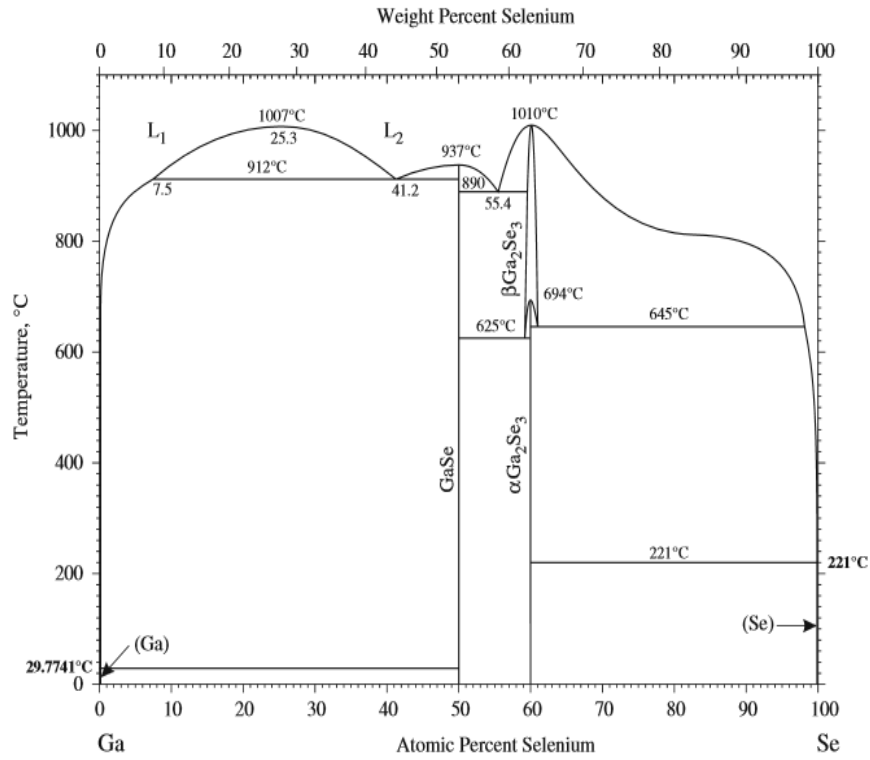


Figure B.3.: Diagramme de phase du système Ga-Se d'après [157].

Bibliographie

- [1] J.-F. Guillemoles, “Du low cost à la high-tech : des marges de progrès techniques possibles pour le photovoltaïque,” *Annales des Mines - Réalités industrielles*, vol. 2009, pp. 132–138, Nov. 2009.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (version 44),” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 7, pp. 701–710, 2014.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “Solar cell efficiency tables (Version 45),” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [4] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, and M. Powalla, “Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%,” *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 219–222, 2014.
- [5] D. Depla, J. Haemers, and R. De Gryse, “Influencing the hysteresis during reactive magnetron sputtering by gas separation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 235, pp. 62–67, Nov. 2013.
- [6] A.-E. Becquerel, “Mémoires sur les effets electriques produits sous l’influence des rayons solaires,” *Comptes rendus de l’Academie Scientifique*, pp. 561–567, 1839.
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power,” *Journal of Applied Physics*, vol. 25, p. 676, May 1954.
- [8] S. R. Kodigala, “Chapter 1 - Introduction,” in *Thin Films and Nanostructures* (Subba Ramaiah Kodigala, ed.), vol. Volume 35 of *Cu(InGa)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*, pp. 1–19, Academic Press, 2010.
- [9] W. Shockley and W. T. Read, “Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons,” *Physical Review*, vol. 87, pp. 835–842, Sept. 1952.
- [10] R. N. Hall, “Electron-Hole Recombination in Germanium,” *Physical Review*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, 1952.
- [11] L. Ribeaucourt, *Electrodépôt et sélénisation d’alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(IN,Ga)Se₂ pour cellules solaires*. Paris 6, Jan. 2011.

- [12] J. Alvarez Garcia, *Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, Feb. 2002.
- [13] J. Álvarez-García, B. Barcones, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, A. Janotti, S.-H. Wei, and R. Scheer, “Vibrational and crystalline properties of polymorphic CuInC₂ (C=Se,S) chalcogenides,” *Physical Review B*, vol. 71, no. 5, p. 054303, 2005.
- [14] C. H. Chang, A. Davydov, B. J. Stanbery, and T. J. Anderson, “Thermodynamic assessment of the Cu-In-Se system and application to thin film photovoltaics,” in *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, pp. 849–852, 1996.
- [15] J. E. Jaffe and A. Zunger, “Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 29, no. 4, pp. 1882–1906, 1984.
- [16] R. Klenk and M. C. Lux-Steiner, “Chalcopyrite Based Solar Cells,” in *Thin Film Solar Cells* (J. Poortmans and V. Arkhipov, eds.), pp. 237–275, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [17] D. K. Suri, K. C. Nagpal, and G. K. Chadha, “X-ray study of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solutions,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 22, pp. 578–583, Dec. 1989.
- [18] K. Zeaiter, Y. Llinares, and C. Llinarès, “Structural and photoluminescence study of the quaternary alloys system CuIn(S_xSe_{1-x})₂,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 61, pp. 313–329, Mar. 2000.
- [19] A. N. Tiwari, S. Blunier, M. Filzmoser, H. Zogg, D. Schmid, and H. W. Schock, “Characterization of heteroepitaxial CuIn₃Se₅ and CuInSe₂ layers on Si substrates,” *Applied physics letters*, vol. 65, no. 26, pp. 3347–3349, 1994.
- [20] C.-M. Xu, W.-H. Huang, J. Xu, X.-J. Yang, J. Zuo, X.-L. Xu, and H.-T. Liu, “Defect-induced structural disorder in tetragonal Cu(In_{1-x}Ga_x)₅Se₈ thin films investigated by Raman spectroscopy : the effect of Ga addition,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, pp. 4149–4155, June 2004.
- [21] W. Witte, R. Kniese, and M. Powalla, “Raman investigations of Cu(In,Ga)Se₂ thin films with various copper contents,” *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 867–869, Nov. 2008.
- [22] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, “Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 16, pp. 9642–9656, 1998.
- [23] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. D. Rincón, E. Hernández, and M. León, “Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys,” *Applied Physics A*, vol. 74, pp. 659–664, May 2002.
- [24] T. Dullweber, G. H. Anna, U. Rau, and H. W. Schock, “A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite

- semiconductors,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 145–150, Mar. 2001.
- [25] S. H. Kwon, S. C. Park, B. T. Ahn, K. H. Yoon, and J. Song, “Effect of CuIn₃Se₅ layer thickness on CuInSe₂ thin films and devices,” *Solar Energy*, vol. 64, pp. 55–60, Sept. 1998.
- [26] S. R. Kodigala, “Chapter 8 - Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ and CuIn(Se_{1-x}S_x)₂ Thin Film Solar Cells,” in *Thin Films and Nanostructures* (Subba Ramaiah Kodigala, ed.), vol. Volume 35 of *Cu(InGa)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*, pp. 505–679, Academic Press, 2010.
- [27] B. Basol, M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Freitag, P. Gonzalez, T. Johnson, Y. Matus, B. Metin, M. Narasimhan, D. Nayak, G. Norsworthy, D. Soltz, J. Wang, T. Wang, and H. Zolla, “Status of electroplating based CIGS technology development,” in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002310–002315, June 2009.
- [28] S. Aksu and M. Pinarbasi, “Electrodeposition of Cu-In-Ga films for the preparation of CIGS solar cells,” in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000794–000798, June 2010.
- [29] S. Aksu and M. Pinarbasi, “Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films,” in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 000310–000314, June 2011.
- [30] “23 October 2014 - NEXCIS achieves a new record performance @ 17.3% certified pixel measurement with its CIGS PV technology.”
- [31] A. Duchatelet, *Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électrodépôt d’oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium*. Thèse de doctorat, Unité de catalyse et chimie du solide, UCCS, France, 2012.
- [32] M. E. Calixto, K. D. Dobson, B. E. McCandless, and R. W. Birkmire, “Controlling Growth Chemistry and Morphology of Single-Bath Electrodeposited Cu (In , Ga) Se₂ Thin Films for Photovoltaic Application,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, pp. G521–G528, June 2006.
- [33] R. N. Bhattacharya, M.-K. Oh, and Y. Kim, “CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 98, pp. 198–202, Mar. 2012.
- [34] B. M. Başol, “Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorber layers,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 514–519, 2000.
- [35] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, and O. I. Asensio, “Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks,” *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 53–57, 2003.
- [36] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, and A. N. Tiwari, “Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization,” *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 486–490, 2005.

- [37] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline, and A. G. Schrott, "A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3657–3662, Oct. 2008.
- [38] T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen, and D. B. Mitzi, "Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, pp. 82–87, Jan. 2013.
- [39] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, and A. M. Hermann, "High-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ solar cells made from (In_xGa_{1-x})₂Se₃ precursor films," *Applied Physics Letters*, vol. 65, pp. 198–200, July 1994.
- [40] S. Schleussner, U. Zimmermann, T. Wätjen, K. Leifer, and M. Edoff, "Effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar-cell absorbers produced by multi-stage coevaporation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 721–726, Feb. 2011.
- [41] G. Hanna, J. Mattheis, V. Laptev, Y. Yamamoto, U. Rau, and H. W. Schock, "Influence of the selenium flux on the growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 31–36, 2003.
- [42] J. A. Thornton, D. G. Cornog, R. B. Hall, S. P. Shea, and J. D. Meakin, "Reactive sputtered copper indium diselenide films for photovoltaic applications," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 2, no. 2, pp. 307–311, 1984.
- [43] J. A. Thornton and T. C. Lomasson, "Magnetron reactive sputtering of copper-indium-selenide," *Solar cells*, vol. 16, pp. 165–180, 1986.
- [44] J. A. Thornton, "Fundamental processes in sputtering of relevance to the fabrication of thin film solar cells," *Solar cells*, vol. 21, no. 1-4, pp. 41–54, 1987.
- [45] J. A. Thornton, T. C. Lomasson, H. Talieh, and B. H. Tseng, "Reactive sputtered CuInSe₂," *Solar cells*, vol. 24, no. 1-2, pp. 1–9, 1988.
- [46] A. Rockett, T. C. Lomasson, P. Campos, L. C. Yang, and H. Talieh, "Growth of CuInSe₂ by two magnetron sputtering techniques," *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, pp. 109–123, 1989.
- [47] H. Talieh and A. Rockett, "Device-quality CuInSe₂ produced by the hybrid process," *Solar cells*, vol. 27, no. 1, pp. 321–329, 1989.
- [48] L. C. Yang, H. Z. Mao, A. Rockett, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, *et al.*, "The growth by the hybrid sputtering and evaporation method and microstructural studies of CuInSe₂ films," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 36, no. 4, pp. 445–455, 1995.
- [49] D. Liao and A. Rockett, "(220)-oriented Cu (In, Ga) Se₂-evidence that it may improve solar cell performance," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE*, pp. 446–449, 2000.

- [50] D. Liao and A. Rockett, "Effect of surface orientation on the growth and properties of Cu (In, Ga) Se₂," in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE*, pp. 515–518, 2002.
- [51] A. da Cunha, F. Kurdesau, D. Rudmann, and P. Salomé, "Performance comparison of hybrid sputtering/evaporation CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells with different transparent conducting oxide window layers," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1976–1980, June 2006.
- [52] N.-M. Park, H. S. Lee, D.-H. Cho, Y.-D. Chung, K.-H. Kim, K.-S. Lee, and J. Kim, "Effect of Se flux on CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ film in reactive sputtering process : Effect of Se flux on CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ film," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, pp. 899–903, Nov. 2012.
- [53] M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, B. Vodopivec, L. Miglio, S. Marchionna, M. Meschia, and R. Moneta, "Cu (In, Ga) Se₂ hybrid sputtering/evaporation deposition for thin film solar cells application," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*, pp. 003087–003091, 2012.
- [54] M. Acciarri, S. Binetti, A. Le Donne, B. Lorenzi, L. Caccamo, L. Miglio, R. Moneta, S. Marchionna, and M. Meschia, "Development of a hybrid sputtering/evaporation process for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells," *Crystal Research and Technology*, vol. 46, pp. 871–876, Aug. 2011.
- [55] R. Zhang, D. Hollars, and J. Kanicki, "CIGS solar cell on flexible stainless steel substrate fabricated by sputtering method : Simulation and experimental results," in *2012 19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)*, pp. 289–292, July 2012.
- [56] D. R. Hollars, R. Dorn, P. D. Paulson, J. Titus, and R. Z. Miasolé, "Large Area Cu(In,Ga)Se₂ Films and Devices on Flexible Substrates Made by Sputtering," in *Symposium F – Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics*, vol. 865 of *MRS Online Proceedings Library*, 2005.
- [57] M. Acciarri, A. Le Donne, M. Morgano, L. Caccamo, L. Miglio, S. Marchionna, R. Moneta, M. Meschia, and S. Binetti, "Hybrid sputtering/evaporation deposition of Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 138–143, 2011.
- [58] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets," *Physical Review*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, 1969.
- [59] P. Sigmund, "Sputtering by ion bombardment theoretical concepts," in *Sputtering by Particle Bombardment I* (R. Behrisch, ed.), vol. 47, pp. 9–71, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1981.
- [60] K. H. Behrndt, L. I. Maissel, L. Gregor, A. Vecht, R. Hoffman, and D. Bode, *Physics of thin films. vol. 3*. New York : Academic Press, 1966.

- [61] D. Depla and R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering : Part II : the influence of chemisorption and gettering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, pp. 190–195, May 2004.
- [62] D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, and R. De Gryse, "Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture," *Vacuum*, vol. 66, no. 1, pp. 9–17, 2002.
- [63] D. Depla and R. De Gryse, "Target voltage measurements during DC sputtering of silver in a nitrogen/argon plasma," *Vacuum*, vol. 69, pp. 529–536, Jan. 2003.
- [64] D. Depla and R. De Gryse, "Target poisoning during reactive magnetron sputtering : Part I : the influence of ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, pp. 184–189, May 2004.
- [65] R. Snyders, J.-P. Dauchot, and M. Hecq, "Synthesis of Metal Oxide Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering in Ar/O₂ Mixtures : An Experimental Study of the Chemical Mechanisms," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. 2, pp. 113–126, 2007.
- [66] J. Heller, "Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres," *Thin Solid Films*, vol. 17, no. 2, pp. 163–176, 1973.
- [67] B. Goranchev, V. Orlinov, and V. Popova, "D.C. cathode sputtering : influence of the oxygen content in the gas flow on the discharge current," *Thin Solid Films*, vol. 33, no. 2, pp. 173–183, 1976.
- [68] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, and C. Nender, "Modeling of reactive sputtering of compound materials," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 5, pp. 202–207, Mar. 1987.
- [69] S. Berg, T. Larsson, C. Nender, and H.-O. Blom, "Predicting thin-film stoichiometry in reactive sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, pp. 887–891, Feb. 1988.
- [70] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, and R. D. Gryse, "Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, p. 1957, Apr. 2007.
- [71] W. T. Jr, J. Bretagne, G. Gousset, D. Pagnon, and M. Touzeau, "Modelling of an reactive magnetron discharge used for deposition of chromium oxide," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 5, p. 607, Nov. 1996.
- [72] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, "Stress-related effects in thin films," *Thin solid films*, vol. 171, no. 1, pp. 5–31, 1989.
- [73] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 2, pp. 500–503, Apr. 1984.

- [74] M. Jubault, L. Ribeirocourt, E. Chassaing, G. Renou, D. Lincot, and F. Don-santi, "Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, Supplement 1, pp. S26–S31, 2011.
- [75] F. Henry, C. Y. Duluard, A. Batan, and F. Reniers, "Plasma diagnostics of an Ar/NH₃ direct-current reactive magnetron sputtering discharge for SiN_x deposition," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 6386–6392, Aug. 2012.
- [76] A. Bousquet, *Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylsiloxane / oxygène*. Nantes, Jan. 2005.
- [77] F. Clenet, *Etude expérimentale et modélisation d'une décharge radiofréquence magnetron pour la réalisation de couches minces de tiw*. Nantes, Jan. 1997.
- [78] F. Clénet, P. Briaud, and G. Turban, "Experimental study of an RF magnetron discharge for thin-film deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 97, pp. 528–532, Dec. 1997.
- [79] G. Zambrano, H. Riascos, P. Prieto, E. Restrepo, A. Devia, and C. Rincón, "Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 172, pp. 144–149, July 2003.
- [80] J. Posada, M. Jubault, A. Bousquet, E. Tomasella, and D. Lincot, "In-situ optical emission spectroscopy for a better control of hybrid sputtering/evaporation process for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ layers," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 279–283, 2015.
- [81] N. US Department of Commerce, "NIST Atomic Spectra Database." Atomic Spectra Database.
- [82] J. Tranchant, *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone*. phdthesis, Université de Nantes, Nov. 2007.
- [83] F. Rebib, *Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive*. phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Dec. 2006.
- [84] T. Nakano, K. Tanaka, and S. Baba, "Computed tomography imaging of optical emission from copper-sputter deposition plasma : evaluation of the atomic density using the self-absorption effect," *Vacuum*, vol. 74, pp. 387–390, June 2004.
- [85] M. Koufaki, M. Sifakis, E. Iliopoulos, N. Pelekanos, M. Modreanu, V. Cimalla, G. Ecke, and E. Aperathitis, "Optical emission spectroscopy during fabrication of indium-tin-oxynitride films by RF-sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 405–408, Oct. 2006.

- [86] S. Fu, J. Chen, H. Zhang, C. Guo, W. Li, and W. Zhao, "Characterizations of GaN film growth by ECR plasma chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 3325–3331, June 2009.
- [87] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, and R. De Gryse, "Discharge voltage measurements during magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4329–4338, Apr. 2006.
- [88] J. Posada, M. Jubault, A. Bousquet, E. Tomasella, and D. Lincot, "In-Situ Cu(In,Ga)Se₂ composition control by Optical Emission Spectroscopy during hybrid co-sputtering/evaporation process," in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th*, pp. 0413–0416, June 2014.
- [89] J. A. Thornton, "Magnetron sputtering : basic physics and application to cylindrical magnetrons," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 15, pp. 171–177, Mar. 1978.
- [90] D. Depla, S. Mahieu, and R. De Gryse, "Magnetron sputter deposition : Linking discharge voltage with target properties," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2825–2839, Mar. 2009.
- [91] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, and R. De Gryse, "Discharge voltage measurements during magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4329–4338, Apr. 2006.
- [92] F. Rebib, E. Tomasella, L. Thomas, J. Cellier, T. Sauvage, and M. Jacquet, "Study of Reactive RF Sputtering Process of Silicon Target Under Ar-O₂-N₂ Atmospheres," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. S1, pp. S986–S990, 2007.
- [93] V. Deprédurand, D. Tanaka, Y. Aida, M. Carlberg, N. Fèvre, and S. Siebentritt, "Current loss due to recombination in Cu-rich CuInSe₂ solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 044503, Jan. 2014.
- [94] A. Virtuani, E. Lotter, M. Powalla, U. Rau, J. H. Werner, and M. Acciarri, "Influence of Cu content on electronic transport and shunting behavior of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 014906, Jan. 2006.
- [95] J. Schöldström, J. Kessler, and M. Edoff, "Two-stage growth of smooth Cu(In,Ga)Se₂ films using end-point detection," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 61–66, 2005.
- [96] R. Caballero, C. A. Kaufmann, V. Efimova, T. Rissom, V. Hoffmann, and H. W. Schock, "Investigation of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film formation during the multi-stage co-evaporation process," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, no. 1, pp. 30–46, 2013.
- [97] S. Jung, S. Ahn, J. H. Yun, J. Gwak, D. Kim, and K. Yoon, "Effects of Ga contents on properties of CIGS thin films and solar cells fabricated by co-

- evaporation technique,” *Current Applied Physics*, vol. 10, no. 4, pp. 990–996, 2010.
- [98] K. Sakurai, R. Scheer, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, C. A. Kaufmann, A. Neisser, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, K. Iwata, P. Fons, H. Nakanishi, and S. Niki, “Structural changes of CIGS during deposition investigated by spectroscopic light scattering : A study on Ga concentration and Se pressure,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 3377–3384, Nov. 2006.
- [99] W. P. Davey, “Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals,” *Physical Review*, vol. 25, no. 6, pp. 753–761, 1925.
- [100] A. Tonejc, S. Popović, and B. Gržeta-Plenković, “Phases, lattice parameters and thermal expansion of $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$, $1 \geq x \geq 0$, between room temperature and melting point,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 13, pp. 24–30, Feb. 1980.
- [101] J. Parkes, R. D. Tomlinson, and M. J. Hampshire, “Crystal data for CuInSe_2 ,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 6, pp. 414–416, Oct. 1973.
- [102] J. Kim, H.-S. Lee, and N.-M. Park, “CIGS thin film solar cell prepared by reactive co-sputtering,” pp. 882303–882303–6, Sept. 2013.
- [103] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, “Characterization of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$ interface in CIGS solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 118–122, 2001.
- [104] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, “Electrical properties of the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{MoSe}_2/\text{Mo}$ structure,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 209–215, Mar. 2001.
- [105] L. Assmann, J. C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand, and M. Morsli, “Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties,” *Applied Surface Science*, vol. 246, no. 1–3, pp. 159–166, 2005.
- [106] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälén, F. Kurdesau, A. Tiwari, and M. Döbeli, “Formation and characterisation of MoSe_2 for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 433–438, June 2005.
- [107] M. K. Agarwal and L. T. Talele, “Growth conditions and structural characterization of molybdenum sulphoselenide single crystals : $(\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x})$, $0 \leq x \leq 2$,” *Materials Research Bulletin*, vol. 20, pp. 329–336, Mar. 1985.
- [108] J.-H. Yoon, J.-H. Kim, W. M. Kim, J.-K. Park, Y.-J. Baik, T.-Y. Seong, and J.-h. Jeong, “Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe_2 orientation and Na doping,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, no. 1, pp. 90–96, 2014.
- [109] N. K. Shiro Nishiwaki, “ MoSe_2 layer formation at $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}$ Interfaces in High Efficiency $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ Solar Cells,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, 1998.

- [110] B. Fleutot, D. Lincot, M. Jubault, Z. J. Li Kao, N. Naghavi, J.-F. Guillemoles, and F. Donsanti, “GaSe Formation at the Cu(In,Ga)Se₂/Mo Interface—A Novel Approach for Flexible Solar Cells by Easy Mechanical Lift-Off,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, no. 4, pp. n/a–n/a, 2014.
- [111] R. Caballero, M. Nichterwitz, A. Steigert, A. Eicke, I. Lauermann, H. W. Schock, and C. A. Kaufmann, “Impact of Na on MoSe₂ formation at the CIGSe/Mo interface in thin-film solar cells on polyimide foil at low process temperatures,” *Acta Materialia*, vol. 63, pp. 54–62, Jan. 2014.
- [112] X. Zhu, Z. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, A. Li, and F. Huang, “Determining factor of MoSe₂ formation in Cu(In,Ga)Se₂ solar Cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, pp. 57–61, June 2012.
- [113] A. Bollero, L. Kaupmees, T. Raadik, M. Grossberg, and S. Fernández, “Thermal stability of sputtered Mo/polyimide films and formation of MoSe₂ and MoS₂ layers for application in flexible Cu(In,Ga)(Se,S)₂ based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4163–4168, Apr. 2012.
- [114] L. C. Towle, V. Oberbeck, B. E. Brown†, and R. E. Stajdohar, “Molybdenum Diselenide : Rhombohedral High Pressure-High Temperature Polymorph,” *Science*, vol. 154, pp. 895–896, Nov. 1966.
- [115] T. Anegawa, Y. Oda, T. Minemoto, and H. Takakura, “Comparison of lift-off processes and rear-surface characterization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cells,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, pp. 742–745, Jan. 2009.
- [116] Y. Abe, T. Minemoto, S. Osada, and H. Takakura, “Lift-off process reducing crack formation and its Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell applications,” *Solar Energy*, vol. 85, pp. 2101–2107, Sept. 2011.
- [117] J. R. Tuttle, *An Optical and Microstructural Characterization Study and Microstructural Model of Co-evaporated Polycrystalline Thin Film CuInSe₂ for Photovoltaic Applications*. University of Colorado, 1990.
- [118] V. Izquierdo, A. Pérez-Rodríguez, L. Calvo-Barrio, J. Álvarez-García, J. Morante, V. Bermúdez, O. Ramdani, J. Kurdi, P. Grand, L. Parissi, and O. Kerrec, “Raman scattering microcrystalline assessment and device quality control of electrodeposited CuIn(S,Se)₂ based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 7021–7025, Aug. 2008.
- [119] E. Saucedo, V. Izquierdo-Roca, C. Ruiz, L. Parissi, C. Broussillou, P.-P. Grand, J. Jaime-Ferrer, A. Pérez-Rodríguez, J. Morante, and V. Bermúdez, “Key role of Cu–Se binary phases in electrodeposited CuInSe₂ precursors on final distribution of Cu–S phases in CuIn(S,Se)₂ absorbers,” *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2268–2271, Feb. 2009.
- [120] I. H. Choi, “Raman spectroscopy of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ for in-situ monitoring of the composition ratio,” *Thin Solid Films*, 2011.

- [121] R. Scheer, A. Pérez-Rodríguez, and W. K. Metzger, “Advanced diagnostic and control methods of processes and layers in CIGS solar cells and modules,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 18, pp. 467–480, Sept. 2010.
- [122] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, S. Bakehe, R. Klenk, and M. C. Lux-Steiner, “Raman and photorefectance study of Cu (In, Ga) S 2 films and solar-cells,” *IASME Trans*, vol. 2, p. 267, 2005.
- [123] T. Klinkert, M. Jubault, F. Donsanti, D. Lincot, and J.-F. Guillemoles, “Differential in-depth characterization of co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cell applications,” *Thin Solid Films*, vol. 558, pp. 47–53, 2014.
- [124] R. Caballero, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, C. A. Kaufmann, J. Álvarez-García, A. Eicke, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, H. W. Schock, and J. R. Morante, “Cu deficiency in multi-stage co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ for solar cells applications : Microstructure and Ga in-depth alloying,” *Acta Materialia*, vol. 58, no. 9, pp. 3468–3476, 2010.
- [125] S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, “Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films from In–Ga–Se precursors for high-efficiency solar cells,” *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 12, pp. 4514–4520, 1999.
- [126] W. N. Shafarman and J. Zhu, “Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 473–477, 2000.
- [127] P. Dubček and B. Etlinger, “Characterization of (Ga_xIn_{1-x})₂Se₃ Raman and Infrared Spectra for 0 ≤ x ≤ 0.5,” *physica status solidi (b)*, vol. 185, no. 1, pp. 123–130, 1994.
- [128] T. Mise and T. Nakada, “Microstructural properties of (In,Ga)₂Se₃ precursor layers for efficient CIGS thin-film solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 1000–1003, 2009.
- [129] J. Weszka, P. Daniel, A. Burian, A. M. Burian, and A. T. Nguyen, “Raman scattering in In₂Se₃ and InSe₂ amorphous films,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 265, pp. 98–104, Mar. 2000.
- [130] S. Marsillac, A. M. Combot-Marie, J. C. Bernède, and A. Conan, “Experimental evidence of the low-temperature formation of γ-In₂Se₃ thin films obtained by a solid-state reaction,” *Thin Solid Films*, vol. 288, pp. 14–20, Nov. 1996.
- [131] J. A. Thornton, “Fundamental processes in sputtering of relevance to the fabrication of thin film solar cells,” *Solar cells*, vol. 21, no. 1-4, pp. 41–54, 1987.
- [132] R. Wendt, K. Ellmer, and K. Wiesemann, “Thermal power at a substrate during ZnO :Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2115–2122, Sept. 1997.

- [133] T. P. Drüsedau, T. Bock, T.-M. John, F. Klabunde, and W. Eckstein, “Energy transfer into the growing film during sputter deposition : An investigation by calorimetric measurements and Monte Carlo simulations,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, pp. 2896–2905, Sept. 1999.
- [134] H. Kersten, E. Stoffels, W. W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, and R. Hippler, “Energy influx from an rf plasma to a substrate during plasma processing,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 3637–3645, Apr. 2000.
- [135] S. D. Ekpe and S. K. Dew, “Theoretical and experimental determination of the energy flux during magnetron sputter deposition onto an unbiased substrate,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, pp. 476–483, Mar. 2003.
- [136] D. Depla, *Magnetrons, Reactive Gases and Sputtering*. Diederik Depla, 2014.
- [137] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. G. Jensen, and A. M. Hermann, “Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41–42, pp. 247–260, 1996.
- [138] M. E. Beck, A. Swartzlander-Guest, R. Matson, J. Keane, and R. Noufi, “CuIn(Ga)Se₂-based devices via a novel absorber formation process,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64, pp. 135–165, Sept. 2000.
- [139] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Schöldström, and L. Stolt, “Growth of Cu(In,Ga)Se₂ films using a Cu-poor/rich/poor sequence : substrate temperature effects,” *Thin Solid Films*, vol. 431–432, pp. 1–5, 2003.
- [140] J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Schöldström, and L. Stolt, “Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence : growth model and structural considerations,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 11, no. 5, pp. 319–331, 2003.
- [141] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A. Tiwari, and T. Törndahl, “Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics : present status and current developments,” *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 18, no. 6, pp. 411–433, 2010.
- [142] “Front Matter,” in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (A. Luque and S. Hegedus, eds.), pp. i–xxvii, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [143] U. Rau and M. Schmidt, “Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation,” *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 141–146, 2001.
- [144] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, and H. Schock, “Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 73, pp. 2902–2909, Mar. 1993.

- [145] I. L. Eisgruber, J. E. Granata, J. R. Sites, J. Hou, and J. Kessler, "Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, no. 3–4, pp. 367–377, 1998.
- [146] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H.-W. Schock, "Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 6, no. 6, pp. 407–421, 1998.
- [147] S. C. Park, D. Y. Lee, B. T. Ahn, K. H. Yoon, and J. Song, "Fabrication of CuInSe₂ films and solar cells by the sequential evaporation of In₂Se₃ and Cu₂Se binary compounds," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 69, pp. 99–105, Sept. 2001.
- [148] J. R. Tuttle, D. S. Albin, and R. Noufi, "Thoughts on the microstructure of polycrystalline thin film CuInSe₂ and its impact on material and device performance," *Solar Cells*, vol. 30, no. 1-4, pp. 21–38, 1991.
- [149] T. Maeda and T. Wada, "Electronic Structure and Characteristics of Chemical Bonds in CuInSe₂, CuGaSe₂, and CuAlSe₂," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, p. 04DP07, Apr. 2010.
- [150] S.-H. Han, A. M. Hermann, F. S. Hasoon, H. A. Al-Thani, and D. H. Levi, "Effect of Cu deficiency on the optical properties and electronic structure of CuInSe₂ and CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se₂ determined by spectroscopic ellipsometry," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 576–578, July 2004.
- [151] D. J. Gardiner, "Introduction to Raman Scattering," in *Practical Raman Spectroscopy* (D. D. J. Gardiner and D. P. R. Graves, eds.), pp. 1–12, Springer Berlin Heidelberg, 1989.
- [152] J. Álvarez-García, V. Izquierdo-Roca, and A. Pérez-Rodríguez, "Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells," in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, eds.), pp. 365–386, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [153] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo, and T. Irie, "Raman spectra of CuInSe₂," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13323–13330, 1992.
- [154] S. Roy, P. Guha, S. N. Kundu, H. Hanzawa, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, "Characterization of Cu (In, Ga) Se₂ films by Raman scattering," *Materials chemistry and physics*, vol. 73, no. 1, pp. 24–30, 2002.
- [155] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, "The Cu-Se (Copper-Selenium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, pp. 305–315, Dec. 1981.
- [156] H. Okamoto, "In-Se (indium-selenium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, pp. 201–201, Apr. 2004.
- [157] H. Okamoto, "Ga-Se (Gallium-Selenium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 30, pp. 658–658, Oct. 2009.

